

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

97 EP 0 826 643 B 1

10 DE 697 10 976 T 2

51 Int. Cl. 7:  
C 04 B 35/475  
C 04 B 35/491  
C 04 B 35/495  
H 01 L 41/187

- 21 Deutsches Aktenzeichen: 697 10 976.3  
96 Europäisches Aktenzeichen: 97 114 864.8  
96 Europäischer Anmeldetag: 27. 8. 1997  
97 Erstveröffentlichung durch das EPA: 4. 3. 1998  
97 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 13. 3. 2002  
47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 22. 8. 2002

DE 697 10 976 T 2

30 Unionspriorität:  
24914496 30. 08. 1996 JP

73 Patentinhaber:  
Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho,  
Nagakute, Aichi, JP

74 Vertreter:  
Blumbach, Kramer & Partner GbR, 81245 München

84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE, FR, GB

72 Erfinder:  
Tani, Toshihiko, Aichi-gun, Aichi-ken 480-11, JP;  
Takeuchi, Tsuguto, Aichi-gun, Aichi-ken 480-11, JP

54 Keramik mit Kristallorientierung und Verfahren zu ihrer Herstellung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 10 976 T 2

22.03.02

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Keramiken mit Kristallorientierung, die ein Oxid mit einer isotropen Perowskitstruktur umfassen, und Verfahren zu deren Herstellung.

10

Die Terminologie "isotrope Perowskitstruktur", wie sie hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Kristallstruktur, die im Allgemeinen als Perowskitstruktur bezeichnet wird, jedoch insbesondere ein kubisches System oder ein geringfügig verzerrtes kubisches (pseudo-kubisches) System aufweist. Diese isotrope Perowskitstruktur, auf die hier Bezug genommen wird, soll definitiv von einer schichtartigen Perowskitstruktur unterschieden werden.

15

Es wurden in der Vergangenheit einige Vorschläge für die Technik zur Orientierung der Kristallebenen oder -achsen von polykristallinen Keramiken gemacht. Durch Orientieren spezifischer Kristallebenen oder -achsen von polykristallinen Keramiken können deren Eigenschaften, die von den spezifischen Kristallebenen oder -achsen abhängen, signifikant verbessert werden. Durch eine solche Orientierung ist es daher möglich, polykristalline Keramiken mit Eigenschaften zu erhalten, die denjenigen von Einkristallen ähnlich sind.

25

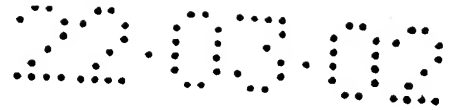
Insbesondere bei ferroelektrischen polykristallinen Keramiken, deren Eigenschaften stark von ihren Kristallachsen abhängen, die polar sind, wenn die sie bildenden Kristalle orientiert sind, wird angenommen, dass deren Eigenschaften, die auf der Polarität basieren, wie z.B. der Anteil der Restpolarisation, gegenüber den Eigenschaften der nicht-orientierten polykristallinen Keramiken verbessert werden, bei denen die sie bildenden Kristalle nicht orientiert sind. Es gab bisher verschiedene Patentanmeldungen und technische Berichte, die solche polykristallinen Keramiken mit Kristallorientierung betreffen.

30

Von magnetischen Materialien wird berichtet, dass Magnetköpfe, die Ferritkeramiken mit Kristallorientierung umfassen, eine bessere Abriebbeständigkeit aufweisen und dass deshalb ihre Lebensdauer erhöht wird (vgl. Powders and Powder Metallurgy, Band 26, Nr. 4, Seiten 123-130, 1979).

35

Bisher wurden verschiedene Mittel und Verfahren zur Orientierung von polykristallinen Keramiken beschrieben, wobei auf einige davon nachstehend Bezug genommen wird.



Wenn z.B. eine polykristalline Keramik mit einer schichtartigen Perowskitstruktur, wie z.B. typischerweise Bismuthtitanat ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ), deren Oberflächenenergie an einer spezifischen Kristallebene sehr viel kleiner ist als an den anderen Kristallebenen, unter uniaxialem Druck und Erhitzen warmgeformt wird, dann wird sie in eine dichte Keramik mit Kristallorientierung  
5 umgewandelt, bei der die Kristalle, welche die Keramik bilden, uniaxial orientiert sind (vgl. Jpn. J. Appl. Phys., Band 19, Nr. 1, Seiten 31-39, 1980). Diese Technik dient dazu, eine Substanz mit hoher Kristallanisotropie in einem Spannungsfeld zu orientieren.

Substanzen mit hoher Kristallanisotropie, wie z.B. das vorstehend erwähnte Bismuthtitanat,  
10 können in Form von Pulvern aus plättchen- oder nadelartigen Körnchen erzeugt werden. Es ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Pulver mit einer derartigen morphologischen Anisotropie zu Streifen bandgeformt oder zusammen mit Bindemitteln oder Flüssigkeiten extrudiert werden, wobei sie orientiert werden, worauf die Formkörper durch eine Hitzebehandlung gesintert werden, um Keramikgegenstände mit Kristallorientierung zu  
15 erhalten (vgl. J. Am. Ceram. Soc., Band 72, Nr. 2, Seiten 289-293, 1989).

In dem Vorabdruck der ISAF '96, Seite 211 (1996), wurden flache stengelartige Körnchen von  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  und feine Körnchen von  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  in einem Verhältnis gemischt, dass die flachen stengelartigen Körnchen einen Anteil von 5 bis 15 Vol.-% hatten, und dann gesintert,  
20 wobei sich die flachen stengelartigen Körnchen orientierten, um gesinterte Gegenstände aus  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  mit Kristallorientierung zu erhalten.

In dem Vorabdruck der ISAF '96, Seite 223 (1996), wurden plättchenartige Körnchen von  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  und feine Körnchen von  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  in einem Verhältnis gemischt, dass die plättchenartigen Körnchen einen Anteil von 5 bis 15 Vol.-% hatten, und dann zu einem Flächengebilde bandgeformt, wobei sich die plättchenartigen Körnchen orientierten.  
25 Anschließend wurden die erhaltenen Streifen aus dem Flächengebilde geschnitten, laminiert und bei 900 bis 1000°C gesintert, um gesinterte Lamine aus  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  mit Kristallorientierung zu erhalten.

30

Die den in den beiden Vorabdrucken beschriebenen Verfahren gemeinsame Technik wird hier als TGG (Templat-Körnchenwachstum) bezeichnet.

In J. Am. Ceram. Soc., 78 [6], 1687-1690 (1995) beschreiben Hiaro et al. ein Verfahren zur  
35 Erzeugung eines gesinterten Laminats mit Kristallorientierung, welches das Mischen von  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körnchen (Impfkristalle), die stäbchenförmige Einkristalle sind, und feiner Körnchen

aus  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  zusammen mit Sinterhilfsstoffen, Bandformen des erhaltenen Gemisches zu einem Flächengebilde mit einer Rakelvorrichtung und Laminieren der erhaltenen Streifen, die aus dem Flächengebilde ausgeschnitten worden sind.

- 5 Die vorstehend genannten Techniken dienen alle dazu, Materialien mit morphologischer Anisotropie in einem Spannungsfeld zu orientieren.

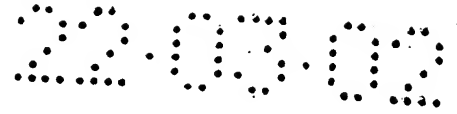
10  $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (wobei M ein Element wie Ba, Sr, Pb oder dergleichen darstellt) mit Magnetoplumbitstruktur ist als typischer Hartferrit bekannt und wird mit verschiedenen Verfahren hergestellt, wie z.B. Festphasen- oder Flüssigphasenverfahren, usw. (vgl. J.J. Went et al., Philips Tech. Rev. 13, 194 (1952); H. Yamamoto und R. Takeuchi, Powders and Powder Metallurgy, 43 (8), 984-989 (1996); japanische Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 56-50200).

- 15 Dieses Material weist eine Achse auf, die leicht in c-Achsen-Richtung magnetisierbar ist und daher kann die Orientierung des Materials durch Formen oder Sintern des Materials in einem Magnetfeld gesteuert werden. Durch eine derartige gesteuerte Orientierung kann dieses Material zu einem Sinterkörper mit Kristallorientierung geformt werden, dessen Grad der c-Achsen-Orientierung, die mit Röntgenbeugung (in dem Lotgering-Verfahren)
- 20 gemessen wird, mehr als 90 % beträgt (vgl. H. Taguchi, Electroceramics, Juli, 49-55 (1991); T. Shimoda, Electroceramics, Juli, 16-22 (1991)). In diesem Fall ist es bekannt, dass der Orientierungsgrad des Materials mit dem Wachstum der großen Körnchen ansteigt, da die großen Körnchen, die in dem Sinterschritt orientiert werden, wachsen während sie feine Körnchen, die nur schwer zu orientieren sind, absorbieren.

25

- Die Kristallkörner eines solchen Materials mit Magnetoplumbitstruktur wachsen leicht in der a-axialen Richtung. Wenn daher das Material in einem Flüssigphasenverfahren oder dergleichen hergestellt wird, können einfach hexagonale plättchenartige Körnchen des Materials mit morphologischer Anisotropie mit erweiterter c-Ebene erhalten werden. Darüber
- 30 hinaus ist es möglich, die Körnchen des Materials durch Pressen, Rakelformen oder Extrudieren zu orientieren, wobei Sinterkörper mit Kristallorientierung in c-axialer Orientierung erhalten werden (vgl. japanische Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 55-154110). Diese Technik dient zur Orientierung des Materials mit magnetischer Anisotropie und morphologischer Anisotropie in einem Magnetfeld oder Spannungsfeld.





Die vorstehend erwähnten Techniken dienen zur Erzeugung orientierter gesinterter Massen durch einen Mechanismus, der zunächst das Orientieren eines Materials mit morphologischer Anisotropie oder magnetischer Anisotropie in einem Spannungsfeld oder einem magnetischen Feld und dann Erhitzen umfasst, um die orientierten Körnchen unter  
5 Hitzeeinwirkung wachsen zu lassen. Bei diesem Mechanismus werden die feinen und nur schwer zu orientierenden Körnchen, die zusammen mit den leicht zu orientierenden Körnchen vorliegen, nicht orientiert und von den orientierten Körnchen absorbiert, während die orientierten Körnchen unter Hitzeeinwirkung wachsen.

10 Diese Techniken dienen jedoch dazu, das homoepitaxiale Wachstum in einer Festphase zu erreichen und sind daher dahingehend problematisch, dass sie lediglich auf die Orientierung von Materialien mit morphologischer oder magnetischer Anisotropie angewandt werden können, um Massen der Materialien mit Kristallorientierung zu erzeugen.

15 Es war möglich, mit der sogenannten Topotaxie Keramiken mit Kristallorientierung wie z.B. Ferrite mit Spinellstruktur herzustellen, wobei ein Pulvergemisch, das periodische bindings- und kettenbildende plättchenartige Körnchen aus z.B. einem  $\alpha$ -Eisenoxid enthält, durch Erhöhung des Grads der Kristallorientierung der Körnchen, die das geformte Produkt bilden, geformt wird, worauf die Körnchen, und nach der Reaktion nach dem Erhitzen das  
20 Reaktionsprodukt, wie z.B. Ferrit, die Orientierungsachsen von den Ausgangskörnchen übernehmen (vgl. Electronic Ceramics, '91, Juli, Seiten 56-63, 1991).

Diese Technik ist dahingehend problematisch, dass sie nur in der Kombination des Ausgangsmaterials effektiv ist, welche die sterische Gitterkonformität aufweist, die auf die  
25 Topotaxie und das aus dem Ausgangsmaterial erhaltene Produkt anwendbar ist, wie z.B. auf die Kombination des Ausgangsmaterials Eisenoxid und das Keramikprodukt Ferrit.

Davon abgesehen, war es jedoch schwierig, Keramiken mit Kristallorientierung mit isotropen Kristallformen eines kubischen Systems oder mit pseudo-isotropen Kristallformen eines  
30 geringfügig verzerrten kubischen Systems zu erzeugen, wenn nicht von anisotropen Materialien mit dreidimensionaler Gitterkonformität ausgegangen wurde, die auf Topotaxie anwendbar ist. Um solche Keramiken mit Kristallorientierung zu erzeugen, war deshalb eine teure Technik zur Züchtung von Einkristallen unvermeidbar und die Produktivität war bei dieser Technik schlecht.

Viele ferroelektrische Materialien, die auf verschiedenen Gebieten der Ingenieurwissenschaften von Bedeutung sind, wie z.B. typischerweise PZT (Verbindungsname: Blei-Zirkonium-Titanat) und Bariumtitanat haben eine Kristallform mit Perowskitstruktur, welche eine kubische Struktur oder eine geringfügig verzerrte kubische Struktur ist, und deren anisotropen Eigenschaften hängen in starkem Maß von der verzerrten Richtung ab.

Die kristallographische Anisotropie dieser Substanzen ist jedoch sehr klein und es deshalb extrem schwierig, daraus Pulver mit morphologischer Anisotropie zu erzeugen. Darüber hinaus sind die periodisch bindungs- und kettenbildenden Oxide von Ti, Zr, Nb oder dergleichen in diesen Substanzen den periodisch bindungs- und kettenbildenden Oxiden in Substanzen mit Perowskitstruktur bezüglich der Fernstruktureinheit ähnlich und Pulver dieser Substanzen mit morphologischer Anisotropie können nicht erzeugt werden. Daher war es schwierig, die Orientierung dieser Substanzen durch Topotaxie zu steuern (vgl. K. Kugimiya und K. Hirota, Electroceramics, Juli, Seiten 56-63 (1991)).

Es wurden Patente veröffentlicht, die eine Technik zur Herstellung von Keramiken mit Orientierung aus Bleititanat oder Bariumtitanat aus Kaliumtitanatfasern oder deren Derivaten, faserförmigem Titanoxid und faserförmigem Titanoxidhydrat betreffen (vgl. die japanischen Patentveröffentlichungen Nr. 63-24949, 63-24950, 63-43339 (Familienmitglieder von EP 0 048 536 A2), 63-43340, 63-43341). Im Prinzip ist es jedoch extrem schwierig, Keramiken mit Kristallorientierung aus Kaliumtitanatfasern und deren Derivaten, die ein Ti-O-Bindungsnetzwerk aufweisen, das von dem Netzwerk einer Perowskitstruktur verschieden ist, zu erzeugen.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass selbst dann, wenn die Körnchen der Kaliumtitanatfasern und deren Derivaten orientiert werden könnten, die Reaktion zur Herstellung von Verbindungen mit Perowskitstruktur unweigerlich die Umlagerung des Ti-O-Bindungsskeletts beinhaltet und es ist extrem schwierig, die Kristallorientierung während der Umlagerung beizubehalten.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Keramiken mit Kristallorientierung und Perowskitstruktur umfasst die Ausbildung einer Dünnschicht auf einem Substrat durch Sputtern, chemisches Aufdampfen (CVD), Sol-Gel-Abscheidung oder dergleichen. Diesbezüglich ist eine bekannte Epitaxietechnik, die zwischen der spezifischen Kristallebene in der Perowskitstruktur und der Oberfläche des Substrats mit guter Gitterkonformität mit der



spezifischen Gitterebene stattfinden sollte, oder eine Eigentextur anwendbar, welche die Orientierung der spezifischen Kristallebene mit sich bringt, und zwar ungeachtet der Kristallorientierung des Substrats, sondern vielmehr aufgrund des Unterschieds in der Oberflächenenergie oder in der Elementzufuhr.

5

Dieses Verfahren ist jedoch dahingehend problematisch, dass es viel Zeit erfordert, dickere Schichten zu erzeugen, was zu einem Anstieg der Produktionskosten führt. Darüber hinaus wird bei diesem Verfahren die zu bildende Schicht durch das Substrat eingeschränkt. Wenn daher bei diesem Verfahren eine dickere Schicht gebildet wird, bricht diese während der

10 Hitzebehandlung häufig oder sie wird von dem Substrat abgelöst, und zwar aufgrund der Spannung, die aus der Kristallisation und der Verdichtung der Schicht resultiert oder aufgrund des Unterschieds in dem Grad der Wärmeausdehnung zwischen der Schicht und dem Substrat. Wenn dies so ist, bricht die gebildete Schicht.

15 Aus diesen Gründen ist es extrem schwierig, mit diesem Verfahren keramische Schichten mit Kristallorientierung mit einer Dicke von mehr als 5  $\mu\text{m}$  zu erhalten.

Daher ist dieses Verfahren zur Herstellung von massiven Materialien ungeeignet. Wie vorstehend erwähnt, war es schwierig, Keramiken mit Kristallorientierung und

20 Perowskitstruktur zu erzeugen, mit Ausnahme der teuren Technik des Züchtens von Einkristallen mit schlechter Produktivität.

Es sind Keramiken mit Kristallorientierung bekannt, bei denen eine Vielzahl von Kristallebenen oder -achsen dreidimensional orientiert sind.

25

Keramiken mit Kristallorientierung dieses Typs können durch Heißpressen von Keramikkörnchen mit morphologischer Anisotropie in unterschiedlichen Richtungen hergestellt werden. Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 01-32186 beschreibt die Herstellung von Sinterkörpern mit dreidimensionaler Orientierung direkt aus Körnchen mit

30 morphologischer Anisotropie.

Veröffentlichte japanische Patentanmeldungen betreffen die Herstellung von magnetischen Keramiken mit dreidimensionaler Orientierung und Spinellstruktur durch Extrudieren von flocken- oder nadelartigen Körnchen, wobei die Körnchen durch Topotaxie dreidimensional

35 orientiert werden (vgl. die japanischen Patentanmeldungsveröffentlichungen Nr. 49-129892, 56-21810, 56-27902).

Mit den vorstehend genannten Techniken war es jedoch unmöglich, Keramikmassen mit Kristallorientierung mit isotropen Kristallformen eines kubischen Systems oder pseudo-isotropen Kristallformen eines geringfügig verzerrten kubischen Systems zu erzeugen, wenn nicht von anisotropen Materialien mit dreidimensionaler Gitterkonformität ausgegangen wurde, die auf Topotaxie anwendbar ist. Um solche Keramikmassen mit Kristallorientierung herzustellen, war eine teure Technik zur Züchtung von Einkristallen unvermeidbar und die Produktivität bei dieser Technik war schlecht.

Zur Herstellung von Vorrichtungen mit hervorragenden Eigenschaften durch Orientieren der Kristallachse einer funktionellen Dünnschicht, die eine isotrope Verbindung des Perowskittyps umfasst, wie z.B. PZT (Blei-Zirkoniumtitanat), oder einer funktionellen Dünnschicht, die eine schichtartige Perowskitverbindung wie z.B. einen Hochtemperatursupraleiter umfasst, ist es bekannt, die funktionelle Dünnschicht auf einem Einkristall-Substrat, wie z.B.  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder einer isotropen Verbindung des Perowskittyps, wie z.B.  $\text{SrTiO}_3$ , auszubilden, das/die eine epitaxiale Beziehung zu der Verbindung der gebildeten Schicht aufweist.

Insbesondere ist es besonders bevorzugt, ein Substrat zu verwenden, das Einkristalle aus  $\text{SrTiO}_3$  oder eine entsprechende isotrope Verbindung des Perowskittyps mit guter Gitterkonformität zu der Substanz der auf dem Substrat zu bildenden Dünnschicht umfasst. In diesem bevorzugten Fall werden Dünnschichten mit besserer Kristallinität und Orientierung erhalten.

Gemäß dem vorstehend genannten Verfahren ist es möglich, eine funktionelle Dünnschicht, welche die vorstehend genannte Verbindung umfasst, direkt auf dem vorstehend genannten Einkristall-Substrat zu bilden. Gegebenenfalls können auf dem Einkristall-Substrat Elektroden oder andere Vorrichtungen ausgebildet werden und eine funktionelle Dünnschicht, welche die vorstehend genannte Verbindung umfasst, kann darüber ausgebildet werden.

30

Wenn auf dem Einkristall-Substrat Elektroden ausgebildet werden, wird eine elektrisch leitende Dünnschicht eines Metalls wie z.B. Pt oder aus einer elektrisch leitenden Verbindung des Perowskittyps wie z.B.  $\text{LaNiO}_3$ , das eine epitaxiale Beziehung zu dem Substrat hat, auf dem Substrat ausgebildet und danach wird eine funktionelle Dünnschicht, welche die vorstehend genannte Verbindung umfasst, über der elektrisch leitenden Dünnschicht durch Sol-Gel-Abscheidung, Sputtern, Laserabtragung oder dergleichen

35

ausgebildet. Bei diesem Verfahren ist die gebildete funktionelle Dünnschicht relativ zu dem Einkristall-Substrat epitaxial orientiert.

5 Ein Beispiel ist in J. Appl. Phys., 60 [1], 361-367 (1986) beschrieben, bei dem eine dünne orientierte Schicht aus  $\text{PbTiO}_3$  auf einem Substrat aus  $\text{epi}\{100\}\text{Pt}/\{100\}\text{MgO}$ -Einkristallen ausgebildet wird.

10 In Jpn. J. Appl. Phys., 16, 1707-1708 (1977) ist die Bildung einer dünnen epitaxial orientierten Schicht aus  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  auf einem Substrat beschrieben, das  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristalle umfasst.

15 Die japanischen Patentanmeldungsveröffentlichungen Nr. 6-310769 und 7-309700 beschreiben die Bildung einer dünnen Hochtemperatur-supraleitenden Schicht, die eine schichtartige Perowskitverbindung auf einem Substrat umfasst, das  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristalle umfasst. Darüber hinaus ist es bekannt, eine dünne ferroelektrische Schicht mit isotroper Perowskitstruktur über der Hochtemperatur-supraleitenden Dünnschicht auszubilden, wobei die Hochtemperatur-supraleitende Dünnschicht als Elektrode verwendet wird, die auch als Templat wirkt.

20 In Appl. Phys. Lett., 69 [22], 3432-3434 (1996) ist eine Vorrichtung beschrieben, die durch Ausbilden einer Dünnschicht aus isotropem  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  mit Perowskitstruktur, die einen sehr starken Magnetowiderstandseffekt auf ein Substrat aus  $\text{LaAlO}_3$ -Einkristallen aufweist, und anschließend durch weiteres Ausbilden einer Dünnschicht aus isotropem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mit Perowskitstruktur darüber hergestellt wird.

25 Als Einkristallsubstrat werden am häufigsten isotrope Substrate mit Perowskitstruktur verwendet. Der Grund dafür ist, dass isotrope oder schichtartige einkristalline Oxidsubstrate mit Perowskitstruktur als Template für die uniaxiale Orientierung und das epitaxiale Wachstum von dünnsten isotropen funktionellen Schichten mit Perowskitstruktur verwendbar  
30 sind.

Isotrope Einkristall-Oxidsubstrate mit Perowskitstruktur sind jedoch teuer und großflächige Wafer können darauf nur schwierig ausgebildet werden. Daher ist es selbst dann, wenn verschiedene Dünnschichten auf solchen teuren Einkristall-Substraten ausgebildet werden,  
35 schwierig, kostengünstige Vorrichtungen zu erhalten. Darüber hinaus ist die Ausbeute der

Vorrichtungen gering, wenn großflächige Vorrichtungen (mit einer Fläche von 100 mm<sup>2</sup> oder größer) auf solchen Einkristall-Substraten ausgebildet werden.

5 Darüber hinaus sind kommerziell erhältliche Einkristall-Oxidsubstrate nur beschränkt verfügbar. Beispielsweise sind von den isotropen Perowskitverbindungen lediglich SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> und dergleichen kommerziell verfügbar. In dieser Situation ist es schwierig, Einkristall-Substrate mit guter Gitterkonformität mit funktionellen Dünnschichten zu erhalten, die auf den Substraten epitaxial wachsen sollen. Wenn die Gitterkonformität des Einkristall-Substrats mit der darauf gebildeten funktionellen Dünnschicht schlecht ist, ist der Grad der  
10 Orientierung der gebildeten funktionellen Dünnschicht niedrig, was dazu führt, dass die Eigenschaften der gebildeten Vorrichtung ungünstig sind.

Unter Berücksichtigung der vorstehend genannten Probleme ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Keramiken mit Kristallorientierung bereitzustellen, die  
15 hervorragende, von der Kristallorientierung abhängige Eigenschaften aufweisen. Die Keramiken mit Kristallorientierung können einfach und kostengünstig in dicken Massen hergestellt werden. Eine andere Aufgabe ist die Bereitstellung von Verfahren zur Herstellung solcher Keramiken mit Kristallorientierung. Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung von Keramiksubstraten mit Kristallorientierung, auf denen funktionelle Dünnschichten mit einem  
20 hohen Orientierungsgrad hergestellt werden können. Die Keramiksubstrate mit Kristallorientierung können einfach und kostengünstig hergestellt werden, und zwar selbst dann, wenn sie eine große Fläche aufweisen. Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung von Vorrichtungen, die solche Keramiksubstrate mit Kristallorientierung umfassen.

25 Diese Aufgaben werden durch eine Keramik gemäß Anspruch 1, ein Verfahren gemäß Anspruch 6 und eine Vorrichtung gemäß Anspruch 16 gelöst.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

30 In der nachstehenden Diskussion entsprechen der erste bis fünfte, der achte, neunte und der dreizehnte bis siebzehnte Aspekt den Gegenständen der Ansprüche 1 bis 5, 8, 9 und 13 bis 17 in dieser Reihenfolge und der sechste, siebte und zehnte bis zwölfte Aspekt entsprechen den Gegenständen der Ansprüche 7, 6, 12, 10 und 11 in dieser Reihenfolge.

35 Der erste Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Keramik mit Kristallorientierung, die ein isotropes Oxid mit Perowskitstruktur umfasst und einen Grad der

Kristallorientierung von nicht weniger als 10 % aufweist, die gemäß dem Lotgering-Verfahren gemessen worden ist.

Ein isotropes Oxid mit Perowskitstruktur wird orientiert, um die Keramik mit  
 5 Kristallorientierung des ersten Aspekts der Erfindung zu erzeugen, deren Eigenschaften, die von der Kristallorientierung des so orientierten Oxids abhängen, gegenüber gewöhnlichen polykristallinen Keramiken sehr stark verbessert sind.

Diese Verbesserung kann erreicht werden, wenn der Grad der Kristallorientierung nicht  
 10 kleiner als 10 % ist. Die Verbesserung ist jedoch sehr viel ausgeprägter, wenn der Grad der Kristallorientierung höher ist.

Vorzugsweise ist der Grad der Kristallorientierung, der gemäß dem Lotgering-Verfahren  
 gemessen wird, nicht kleiner als 30 %.

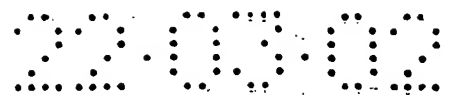
15

Als Eigenschaften der erfindungsgemäßen Keramik mit Kristallorientierung seien  
 mindestens eine oder mehrere Eigenschaften wie z.B. Piezoelektrizität, Pyroelektrizität,  
 Thermoelektrizität, Ionenleitfähigkeit, Elektronenleitfähigkeit, Magnetismus, sehr großer  
 Magnetowiderstandseffekt und elektrooptischer Effekt genannt. Basierend auf deren  
 20 verschiedenen Eigenschaften, wie z.B. den vorstehend genannten Eigenschaften, ist die Keramik mit Kristallorientierung der vorliegenden Erfindung als funktionelles Keramikmaterial mit vielen Anwendungsmöglichkeiten verwendbar, wie z.B. in mindestens einem oder mehreren Sensoren, wie z.B. Beschleunigungssensoren, pyroelektrischen Sensoren, Ultraschallsensoren, Magnetsensoren, Sensoren für elektrische Felder,  
 25 Temperatursensoren, Gassensoren, usw.; Energieumwandlungsvorrichtungen, wie z.B. thermoelektrischen Konvertern, piezoelektrischen Umformern, usw.; sowie als piezoelektrische Betätigungsvorrichtungen, Ultraschallmotoren, Schwinger, Kondensatoren, Ionenleiter, Elektronenleiter, Photoschalter, Polarisatoren, usw.

30 Nachstehend wird das Lotgering-Verfahren erläutert.

Der gemäß dem Lotgering-Verfahren zu messende Grad der Kristallorientierung,  $Q(HKL)$ , der Keramik mit Kristallorientierung ist durch die nachstehende Gleichung (1) definiert:

$$35 \quad Q(HKL) = \left[ \frac{\sum I(HKL)/\sum I(hkl) - \sum I_0(HKL)/\sum I_0(hkl)}{1 - \sum I_0(HKL)/\sum I_0(hkl)} \right] \times 100 (\%) \quad (1)$$



In dieser Gleichung (1) gibt  $I(\text{HKL})$  die Intensität der Röntgenbeugung von der spezifischen orientierten Kristallebene (HKL) in der Keramik mit Kristallorientierung an und  $I_0(\text{HKL})$  gibt die Intensität der Röntgenbeugung von der spezifischen Kristallebene (HKL) in einer nicht-orientierten polykristallinen Keramik an, welche die gleiche Verbindung mit der gleichen Zusammensetzung wie die Keramik mit Kristallorientierung ist.

$\Sigma I(\text{HKL})$  gibt die Summe der Intensitäten der Röntgenbeugung von Ebenen mit Kristallorientierung, wie z.B.  $I(100)$ ,  $I(200)$ ,  $I(300)$ , usw., in der Keramik mit Kristallorientierung an und  $\Sigma I_0(\text{hkl})$  gibt die Summe der Intensitäten der Röntgenbeugung von allen Kristallebenen (hkl) in der nicht-orientierten polykristallinen Keramik an.

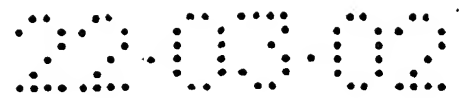
$Q(\text{HKL})$  ist so reguliert, dass es bei statistischer Orientierung einen Wert von 0 % und bei vollständiger Orientierung aller Kristallkörnchen einen Wert von 100 % hat.

Wenn die Keramik mit Kristallorientierung der vorliegenden Erfindung einen Grad der Kristallorientierung von kleiner als 10 % haben würde, könnte sie die Vorteile der Erfindung nicht hervorbringen.

Im Allgemeinen können isotrope Verbindungen mit Perowskitstruktur durch die chemische Formel  $(\text{ABO}_3)_n$  wiedergegeben werden, worin A und B jeweils ein Atom oder eine Atomgruppe aus einem oder mehreren Metallelementen darstellen.

Der zweite Aspekt der vorliegenden Erfindung ist derart, dass mindestens ein Teil des Oxids in der Keramik mit Kristallorientierung relativ zu der {100}-Ebene der Perowskitstruktur in Form eines pseudo-kubischen Systems orientiert ist. Bei der Keramik mit Orientierung dieses Typs sind die von der Kristallorientierung des Perowskit-Oxids gegenüber den Eigenschaften von gewöhnlichen polykristallinen Keramiken sehr stark verbessert. Die Keramik mit Orientierung dieses zweiten Aspekts der Erfindung kann als Substrat verwendet werden, auf dem eine Dünnschicht ausgebildet wird, die relativ zu der {100}-Ebene der Perowskitstruktur in Form eines pseudo-kubischen Systems orientiert ist, oder eine Dünnschicht, die relativ zu der {001}-Ebene einer schichtartigen Perowskitstruktur in Form eines pseudo-tetragonalen Systems orientiert ist, und zwar durch epitaxiales Wachstum des Films auf dem Substrat.





Obwohl nachstehend Details angegeben werden, ist das Material der Keramik mit Kristallorientierung, die das vorstehend genannte Oxid umfasst, nicht spezifisch definiert. Es kann sich vielmehr um eine beliebige Verbindung mit Perowskitstruktur handeln.

- 5 Es ist erwünscht, dass der Grad der Orientierung relativ zu der {100}-Ebene des isotropen Oxids mit Perowskitstruktur in der Keramik mit Kristallorientierung der vorliegenden Erfindung nicht kleiner als 10 % ist, und zwar gemessen mit dem Lotgering-Verfahren.

- 10 Die von der Kristallorientierung abhängigen Eigenschaften der Keramik mit Kristallorientierung der Erfindung, die das so orientierte Oxid dieses Typs umfasst, sind gut. Auf der Basis der guten, von der Kristallorientierung abhängigen Eigenschaften kann die Keramik mit Kristallorientierung der vorliegenden Erfindung als funktionelles Keramikmaterial verwendet werden.

- 15 Es ist mehr bevorzugt, dass der Grad der Lotgering-Orientierung des Oxids nicht kleiner als 30 % ist.

In der Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts ist mindestens ein Teil des isotropen Oxids mit Perowskitstruktur relativ zu der {100}-Ebene der Perowskitstruktur orientiert.

- 20 Demgemäß sind die von der Kristallorientierung abhängigen Eigenschaften der Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts bemerkenswert. Obwohl die Keramik polykristallin ist, sind deren Eigenschaften den Eigenschaften von Einkristallen ziemlich ähnlich und von den Eigenschaften gewöhnlicher polykristalliner Keramiken verschieden.

- 25 Als Eigenschaften der Keramik dieses Aspekts, die von der Kristallorientierung abhängen, seien mindestens eine oder mehrere Eigenschaften wie z.B. Piezoelektrizität, Pyroelektrizität, Thermoelektrizität, Ionenleitfähigkeit, Elektronenleitfähigkeit, Magnetismus und sehr großer Magnetowiderstandseffekt genannt.

- 30 Das hier genannte pseudo-kubische System steht für Kristallgitter mit einem geringfügig verzerrten kubischen System. Viele Substanzen, die kein richtiges kubisches System aufweisen, sollten in den Bereich einer isotropen Perowskitstruktur fallen. Alle diese Substanzen werden hier so betrachtet, als seien sie den Substanzen mit einem richtigen kubischen System ähnlich und werden als pseudo-kubische Substanzen bezeichnet. Die
- 35

Kristallachsen und -ebenen der pseudo-kubischen Substanzen werden hier auf die gleiche Weise angegeben, wie dies in dem kubischen System der Fall ist.

Der dritte Aspekt der vorliegenden Erfindung ist derart, dass das Oxid in der Keramik mit Kristallorientierung mindestens eines der Elemente Bi, Sr und Ca enthält. In diesem Aspekt ist A in der vorstehend genannten chemischen Formel mindestens eines der Elemente Bi, Sr und Ca.

Mehr bevorzugt umfasst A in der Formel 2 bis 50 mol-% Bi. Demgemäß sind Verbindungen von  $(\text{Bi}_{0,02}\text{A}'_{0,98})\text{BO}_3$  bis  $(\text{Bi}_{0,5}\text{A}'_{0,5})\text{BO}_3$  bevorzugt, wobei A' für den Rest von A steht, von dem Bi entfernt worden ist.

Die Keramik des dritten Aspekts der Erfindung weist eine gute Piezoelektrizität und Pyroelektrizität auf.

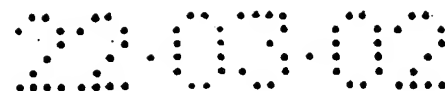
Das Bismuth-enhaltende Oxid umfasst beispielsweise  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}, \text{K})_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Pb}, \text{Bi})(\text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ ,  $(\text{Bi}, \text{Pb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $(\text{Bi}, \text{Pb})(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ ,  $(\text{Bi}, \text{Pb})(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$  und  $(\text{Bi}, \text{Pb})(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_3$ .

Die vorstehende Aufzählung ist jedoch nicht beschränkend aufzufassen. Im Prinzip können alle Bi-enhaltenden Oxidmaterialien mit Perowskitstruktur und selbst deren festen Lösungen in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

Keramiken mit Kristallorientierung von Verbindungen der vorstehend genannten chemischen Formel, worin A mindestens eines der Elemente Sr und Ca ist, weisen eine gute Piezoelektrizität, Pyroelektrizität und Dielektrizität auf. Insbesondere sind sie als piezoelektrische Materialien in Mikrowellenanwendungen geeignet.

Das Oxid, das mindestens eines der Elemente Bi, Sr und Ca umfasst, wird so orientiert, dass es die Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts der vorliegenden Erfindung ergibt, deren Eigenschaften, die von der Kristallorientierung des so orientierten Oxids abhängen, das mindestens eines der Elemente Bi, Sr und Ca umfasst, gegenüber den Eigenschaften gewöhnlicher polykristalliner Keramiken sehr stark verbessert sind.

Als Eigenschaften der Keramik mit Kristallorientierung seien mindestens eine oder mehrere Eigenschaften wie z.B. Piezoelektrizität, Pyroelektrizität, Thermoelektrizität,



Ionenleitfähigkeit, Elektronenleitfähigkeit, Magnetismus, sehr großer Magnetowiderstandseffekt und elektrooptischer Effekt genannt. Basierend auf deren verschiedenen Eigenschaften, wie z.B. den vorstehend genannten Eigenschaften, ist die Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts der Erfindung als funktionelles  
5 Keramikmaterial mit vielen Anwendungsmöglichkeiten verwendbar, wie z.B. in mindestens einem oder mehreren Sensoren, wie z.B. Beschleunigungssensoren, pyroelektrischen Sensoren, Ultraschallsensoren, Magnetsensoren, Sensoren für elektrische Felder, Temperatursensoren, Gassensoren, usw.; Energieumwandlungsvorrichtungen, wie z.B. thermoelektrischen Konvertern, piezoelektrischen Umformern, usw.; sowie als  
10 piezoelektrische Betätigungsvorrichtungen, Ultraschallmotoren, Schwinger, Kondensatoren, Ionenleiter, Elektronenleiter, Photoschalter, Polarisatoren, usw.

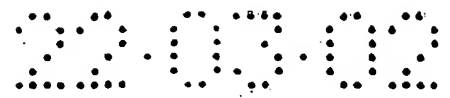
Die von der Kristallorientierung abhängigen Eigenschaften der Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts der Erfindung sind alle gut.

Der vierte Aspekt der Erfindung ist derart, dass mindestens ein Teil des Oxids der Keramik mit Kristallorientierung relativ zu der {110}-Ebene der Perowskitstruktur in Form eines pseudo-kubischen Systems orientiert ist.

Obwohl nachstehend Details angegeben werden, ist das Oxid nicht spezifisch definiert. Es kann sich vielmehr um eine beliebige Verbindung mit Perowskitstruktur handeln. Es ist erwünscht, dass der Grad der {110}-Orientierung des isotropen Oxids mit Perowskitstruktur in der Keramik mit Kristallorientierung nicht kleiner als 10 % ist, und zwar gemessen mit dem Lotgering-Verfahren.

Die von der Kristallorientierung abhängigen Eigenschaften der Keramik mit Kristallorientierung der Erfindung, die das so orientierte Oxid dieses Typs umfasst, sind gut. Auf der Basis der guten, von der Kristallorientierung abhängigen Eigenschaften kann die Keramik mit Kristallorientierung der Erfindung als funktionelles Keramikmaterial verwendet  
30 werden.

Es ist mehr bevorzugt, dass der Grad der Lotgering-Orientierung des Oxids nicht kleiner als 30 % ist.



In der Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts ist mindestens ein Teil des isotropen Oxids mit Perowskitstruktur relativ zu der  $\{110\}$ -Ebene der Perowskitstruktur orientiert, wie es in Fig. 11 gezeigt ist, auf die nachstehend Bezug genommen wird.

- 5 Demgemäß sind die von der Kristallorientierung abhängigen Eigenschaften der Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts bemerkenswert. Obwohl die Keramik polykristallin ist, sind deren Eigenschaften den Eigenschaften von Einkristallen ziemlich ähnlich und von den Eigenschaften gewöhnlicher polykristalliner Keramiken verschieden.
- 10 Als Eigenschaften der Keramik dieses Aspekts, die von der Kristallorientierung abhängen, seien Piezoelektrizität, Pyroelektrizität, Thermoelektrizität, Ionenleitfähigkeit, elektrooptischer Effekt und Polarisierungseffekt genannt.

Es ist erwünscht, dass mindestens ein Teil des Gastmaterials dreidimensional orientiert ist.

15

In diesem Zustand kann die Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts an einer beliebigen spezifischen Kristallebene ausgeschnitten werden, wie dies bei Einkristallen der Fall ist. Demgemäß kann die Keramik dieses Typs zu Vorrichtungen oder Substraten mit einer beliebigen wirksamen Kristallebene, wie z.B.  $\{100\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  oder dergleichen, geformt werden.

20

- Der Ausdruck "dreidimensionale Kristallorientierung", wie er hier verwendet wird, bedeutet, dass das Gastmaterial nicht nur relativ zu der  $\{110\}$ -Ebene der Perowskitstruktur orientiert ist, sondern auch relativ zu der Ebene, die sich senkrecht zu der  $\{110\}$ -Ebene befindet, wie z.B. relativ zu der  $\{001\}$ -Ebene der Struktur, wie es in Fig. 8B gezeigt ist. Demgemäß ist die Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts eine biaxial orientierte Keramik.

25

- In der biaxial orientierten Keramik dieses Aspekts ist es erwünscht, dass der Grad der Lotgering-Orientierung jeder Ebene nicht kleiner als 10 % ist. Mehr bevorzugt ist der Grad der Lotgering-Orientierung nicht kleiner als 30 %.

30

Der fünfte Aspekt der Erfindung ist derart, dass mindestens ein Teil des Oxids der Keramik mit Kristallorientierung relativ zu der  $\{111\}$ -Ebene der Perowskitstruktur in Form eines pseudo-kubischen Systems orientiert ist.

35

Die von der Kristallorientierung abhängigen Eigenschaften der Keramik dieses Typs sind verbessert. Auf der Basis der verbesserten, von der Kristallorientierung abhängigen Eigenschaften kann die Keramik mit Kristallorientierung der Erfindung als funktionelles Keramikmaterial verwendet werden.

5

Insbesondere sind die von der Kristallorientierung abhängigen Eigenschaften der Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts bemerkenswert. Obwohl die Keramik polykristallin ist, sind deren Eigenschaften den Eigenschaften von Einkristallen ziemlich ähnlich und von den Eigenschaften gewöhnlicher polykristalliner Keramiken verschieden.

10

Als Eigenschaften der Keramik dieses Aspekts, die von der Kristallorientierung abhängen, seien Piezoelektrizität, Pyroelektrizität, Thermoelektrizität, Ionenleitfähigkeit, Magnetismus, usw., genannt.

15

Der sechste Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Keramik mit Kristallorientierung, umfassend:

Ausbilden mindestens eines Teils des isotropen Gastmaterials mit Perowskitstruktur auf der Oberfläche und/oder im Inneren von Impfkristallen aus einem Wirtsmaterial mit morphologischer Anisotropie, aus einem Rohmaterial, das ein Gastmaterial mit isotroper Perowskitstruktur ausbilden kann; und

20

Orientieren mindestens eines Teils der Kristallebene oder -achse des isotropen Gastmaterials mit Perowskitstruktur entsprechend der Orientierung der Kristallebene oder -achse des Wirtsmaterials.

25

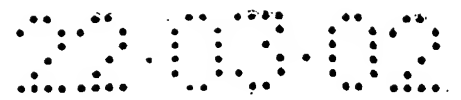
Bei dem Herstellungsverfahren dieses Aspekts wird das Rohmaterial des Gastmaterials, nachdem es auf die Impfkristalle des Wirtsmaterials angewandt worden ist, in das gewünschte Gastmaterial auf der Oberfläche des Wirtsmaterials ausgebildet. Bei diesem Schritt wächst das Gastmaterial epitaxial um das Kristallgitter des Wirtsmaterials, das als Templat für das epitaxiale Wachstum wirkt.

30

Das epitaxiale Wachstum findet aus den folgenden Gründen statt.

Wenn die Kristalle des Gastmaterials auf der Oberfläche des Wirtsmaterials wachsen, sind diejenigen Kristalle des Gastmaterials mit Gitterkonformität mit dem Kristallgitter, das auf der Oberfläche des Wirtsmaterials vorliegt, stabiler als die anderen Kristalle, welche diese Konformität nicht aufweisen. Mit anderen Worten haben die Kristalle des Gastmaterials mit

35



der Gitterkonformität eine kleinere Oberflächenenergie als die anderen Kristalle des Gastmaterials, die diese Gitterkonformität nicht aufweisen. Daher ist der erstgenannte Zustand energetisch günstiger als der letztgenannte.

- 5 Demgemäß wird das Gastmaterial kristallisiert, wobei orientierte Kristalle erhalten werden, während sie der Orientierung der Kristalle des Wirtsmaterials folgen, und zwar unabhängig davon, ob die Kristalle des Gastmaterials einfach oder schwer zu orientieren sind.

- 10 Alle oder ein Teil der Kristalle des Gastmaterials werden epitaxial wachsen. Wenn ein Teil der Kristalle epitaxial wächst, werden einige Kristalle des Gastmaterials, die an einer beliebigen Stelle mit Ausnahme der Oberfläche und/oder dem Inneren des Wirtsmaterials wachsen, nicht orientiert.

- 15 Da das Gastmaterial eine isotrope Perowskitstruktur aufweist, muss das hier zu verwendende Wirtsmaterial derart sein, dass mindestens eine Kristallebene des Wirtsmaterials eine Gitterkonformität oder ein Gitter aufweist, dass mit mindestens einer Kristallebene der isotropen Perowskitstruktur des Gastmaterials übereinstimmt.

Nachstehend wird das Wirtsmaterial beschrieben.

20

Es ist erwünscht, dass das Wirtsmaterial ein partikuläres Material mit morphologischer Anisotropie ist. Beispielsweise kann das Material ein Pulver aus plättchenartigen, flachen, stengelartigen, säulenförmigen, nadelartigen oder flockenartigen Körnchen sein, die jeweils ein großes Seitenverhältnis von kleiner Achse/großer Achse aufweisen.

25

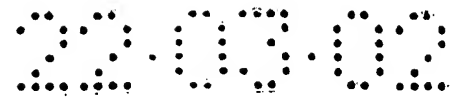
Vorzugsweise hat das Wirtsmaterial ein Seitenverhältnis von 5 oder mehr. Durch den Einsatz eines Wirtsmaterials dieses Typs wird eine Keramik mit Kristallorientierung erhalten, die einen höheren Grad an Kristallorientierung aufweist. Mehr bevorzugt hat das Wirtsmaterial ein Seitenverhältnis von 10 oder größer.

30

Die große Achse jedes Körnchens des Wirtsmaterials hat eine Größe von vorzugsweise 0,5  $\mu\text{m}$  oder mehr.

35

Das Wirtsmaterial dieses Typs kann eine größere Oberflächenenergie erreichen, wodurch das Wachstum der Kristalle des Gastmaterials auf der Oberfläche des Wirtsmaterials erleichtert wird.



Darüber hinaus wird durch den Einsatz des Wirtsmaterials dieses Typs die Menge der Kristalle des Gastmaterials, die darauf wachsen, vergrößert.

5 Mehr bevorzugt hat die große Achse jedes Körnchens des Wirtsmaterials eine Größe von 5  $\mu\text{m}$  oder mehr.

10 Das Wirtsmaterial mit einem so großen Seitenverhältnis kann z.B. einfach dadurch erhalten werden, dass eine Schichtsubstanz mit Perowskitstruktur mit hoher Kristallanisotropie in einer Flüssig- oder Gasphase synthetisiert wird. Um das Gastmaterial mit einem größeren Seitenverhältnis zu erhalten, wird vorzugsweise ein beliebiges Flußverfahren, um es in einem Fluß bei hoher Temperatur zu erzeugen, ein Hydrothermalverfahren oder ein Verfahren zur Fällung des Gastmaterials in einer übersättigten Lösung eingesetzt. Diese Verfahren sind selbst dann am effektivsten, wenn eine kleinere Menge einer flüssigen Phase in dem System zur Herstellung des Wirtsmaterials vorliegt.

15

Als Wirtsmaterial sind hier beliebige Metalloxide, Metallhydroxide, Metallsalze und freie Metalle verwendbar.

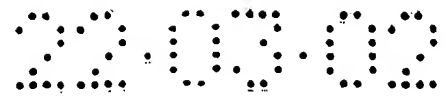
20 Das Wirtsmaterial muss derart sein, dass das zweidimensionale Kristallgitter mindestens einer Kristallebene des Materials eine Gitterkonformität mit dem zweidimensionalen Kristallgitter mindestens einer Kristallebene der Kristalle des zu züchtenden Gastmaterials aufweist.

25 Eine bevorzugte Ausführungsform des Wirtsmaterials, auf welches das Gastmaterial in der Erfindung aufgebracht wird, ist derart, dass die größte Ebene der Körnchen des Wirtsmaterials (beispielsweise ist bei säulenförmigen Körnchen, die ein partikuläres Wirtsmaterial bilden, die Kristallebene am größten, welche die Seitenfläche des säulenförmigen Körnchens bildet) eine Gitterkonformität mit mindestens einer Kristallebene des Kristalls des zu züchtenden Gastmaterials aufweist.

30

Insbesondere müssen sowohl der Kristall des Wirtsmaterials als auch der des Gastmaterials derart sein, dass das zweidimensionale Gitter von mindestens einer Kristallebene des Wirtsmaterials eine Gitterkonformität mit dem des Gastmaterials aufweist, so dass der Kristall des Gastmaterials epitaxial um das Templat des Kristallgitters des Wirtsmaterials wächst.

35



Wenn daher das Wirtsmaterial und das Gastmaterial eine Gitterkonformität an ihren jeweiligen größten Kristallebenen aufweisen, kann das Gastmaterial effektiv wachsen.

Nachstehend ist ein Beispiel der Gitterkonformität angegeben. Wenn das Wirtsmaterial ein Metalloxid ist, entspricht mindestens ein Gitterpunkt von Sauerstoff oder mindestens ein Gitterpunkt des Metallelements in dem Kristallgitter des Wirtsmaterials dem entsprechenden Gitterpunkt in dem zweidimensionalen Kristallgitter einer bestimmten Kristallebene des Gastmaterials.

Die hier angesprochene Gitterkonformität wird von dem Wert repräsentiert, der durch Dividieren der Differenz der Gitterabmessung an der entsprechenden Position zwischen dem Wirtsmaterial und dem Gastmaterial durch die standardisierte Gitterabmessung des Wirtsmaterials erhalten wird. In der vorliegenden Erfindung ist der Wert der Gitterkonformität vorzugsweise nicht größer als 20 %.

Wenn die Kombination des Wirtsmaterials und des Gastmaterials die definierte Gitterkonformität aufweist, ist es einfach, einen niedrigeren Wert der Grenzflächenenergie dazwischen zu realisieren, wodurch das epitaxiale Wachstum des Gastmaterials erleichtert wird.

Mehr bevorzugt ist der Wert der Gitterkonformität vorzugsweise nicht größer als 10 %.

Das zur Kombination mit einem bestimmten Gastmaterial am meisten bevorzugte Wirtsmaterial hat eine chemische Bindung, die der stärksten chemischen Bindung in der Kristallstruktur des Gastmaterials entspricht.

Durch die Kombination des am meisten bevorzugten Wirtsmaterials und des dafür vorgesehenen Gastmaterials ist die Grenzflächenenergie zwischen einer spezifischen Kristallebene des Wirtsmaterials und einer spezifischen Kristallebene des Gastmaterials klein, wodurch das epitaxiale Wachstum des Gastmaterials erleichtert wird.

Daher ist als Wirtsmaterial zur Herstellung einer isotropen Keramik mit Perowskitstruktur, die relativ zu der {100}-Ebene orientiert ist und in Form eines pseudo-kubischen Systems vorliegt, eine Substanz mit einer schichtartigen Perowskitstruktur, einer tetragonalen Wolframbronze-Struktur oder dergleichen verwendbar; als Wirtsmaterial zur Herstellung einer isotropen Keramik mit Perowskitstruktur, die relativ zu der {110}-Ebene orientiert ist



und in Form eines pseudo-kubischen Systems vorliegt, ist eine Substanz mit einer  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur oder dergleichen verwendbar und als Wirtsmaterial zur Herstellung einer isotropen Keramik mit Perowskitstruktur, die relativ zu der {111}-Ebene orientiert ist und in Form eines pseudo-kubischen Systems vorliegt, ist eine Substanz mit einer Steinsalz-Schichtstruktur, einer Wurtzitstruktur, einer  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ -Struktur, einer Magnetoplumbitstruktur, einer Korundstruktur, einer Ilmenitstruktur, einer hexagonalen Wolframbronze-Struktur oder dergleichen verwendbar.

Das von dem Rohmaterial abzuleitende isotrope Gastmaterial mit Perowskitstruktur dieses Aspekts umfasst z.B. Dielektrika wie  $\text{SrTiO}_3$ , usw.; Ferroelektrika wie z.B.  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pb}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ , usw.; Antiferroelektrika wie z.B.  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ , usw.; schwache Ferroelektrika wie z.B.  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ,  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , usw.; magnetische Substanzen, wie z.B.  $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ , usw.; und Halbleiter wie z.B.  $\text{Ba}_2\text{LnIrO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ), usw.

Diese Materialien, die durch ihre chemischen Formeln dargestellt sind, sind nicht als Einschränkung aufzufassen. Vielmehr sind in dem Herstellungsverfahren dieses Aspekts der Erfindung zur Erzeugung von Keramiken mit Kristallorientierung nahezu alle isotropen Substanzen mit Perowskitstruktur verwendbar. In dieser Erfindung sind auch feste Lösungen dieser Substanzen verwendbar.

Das Rohmaterial zur Herstellung des Gastmaterials umfasst z.B. einfache Oxide, Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Sulfate, Salze organischer Säuren, Alkoxide, usw., und beliebige davon sind in der Erfindung verwendbar.

Wenn das Gastmaterial z.B. aus  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}, \text{K})_{0,5}\text{TiO}_3$  oder dergleichen ausgewählt ist, kann das damit zu kombinierende Wirtsmaterial aus Oxiden wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , usw., Mischoxiden wie z.B.  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{TiO}_3$ , usw., und Carbonaten wie z.B.  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , usw., ausgewählt sein.

Um schließlich eine Keramik mit einer Einzelphase des Gastmaterials mit isotroper Perowskitstruktur zu erhalten, sind bei der Kombination des Wirtsmaterials mit dem Gastmaterial einige Beschränkungen hinsichtlich der Zusammensetzung erforderlich. Als Beispiel wird eine Kombination des Gastmaterials mit dem Wirtsmaterial erläutert, bei dem

die Elemente, die das Gastmaterial bilden, die das Wirtsmaterial bildenden Elemente umfassen.

Es ist erwünscht, dass das Volumen des Wirtsmaterials nicht kleiner ist als 5 % bezogen auf  
5 100 % des Volumens des Keramikendprodukts mit Kristallorientierung.

Unter dieser Bedingung können die von der Kristallebene oder -achse abhängigen Eigenschaften der Keramik mit Kristallorientierung für die praktische Verwendung um ein signifikantes Maß verbessert werden.

10

Im Allgemeinen werden die Rohmaterialien des Wirtsmaterials und des Gastmaterials unter Bildung eines Gemisches gemischt. Anschließend wird das Wirtsmaterial in dem resultierenden Gemisch orientiert und danach wird das Gemisch erhitzt, wodurch mindestens ein Teil des Gastmaterials auf der Oberfläche und/oder im Inneren des  
15 Wirtsmaterials wächst, während mindestens ein Teil der Kristallebenen oder -achsen des Gastmaterials entsprechend der Orientierung der Kristallebenen oder -achsen des Wirtsmaterials orientiert werden.

Um eine Orientierung zu erreichen, wird das Gemisch im Allgemeinen in einem  
20 orientierenden Zustand geformt. Dies wird nachstehend detailliert in dem Abschnitt des Orientierungsschritts beschrieben. Neben der Verwendung des Rohmaterials des Gastmaterials kann ein Pulver des Gastmaterials selbst mit dem Rohmaterial des Wirtsmaterials gemischt werden.

25 Der siebte Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Keramik mit Kristallorientierung, umfassend:

Orientieren mindestens eines Teils der Kristallebene oder -achse eines Gastmaterials, das eine isotrope Perowskitstruktur aufweist, entsprechend der Orientierung der Kristallebene oder -achse von Impfkristallen eines Wirtsmaterials mit morphologischer Anisotropie.

30

Bei dem Herstellungsverfahren dieses Aspekts wird das Gastmaterial, das feiner als das Wirtsmaterial ist, in einer unterschiedlichen Richtung um die Impfkristalle des orientierten Wirtsmaterials reorientiert. Genauer gesagt wird das Gastmaterial in diesem Schritt epitaxial um das Kristallgitter des Wirtsmaterials orientiert, das als Templat für das epitaxiale  
35 Wachstum wirkt.

Die epitaxiale Orientierung findet aus den folgenden Gründen statt.

5 Wenn die Kristalle des Gastmaterials um die Oberfläche des Wirtsmaterials erhitzt werden, dann sind die Kristalle des Gastmaterials mit Gitterkonformität zu dem Kristallgitter, das in der Oberfläche des Wirtsmaterials vorliegt, stabiler als die anderen Kristalle, die diese Gitterkonformität nicht aufweisen. Mit anderen Worten haben die Kristalle des Gastmaterials mit Gitterkonformität eine kleinere Oberflächenenergie als die anderen Kristalle ohne Gitterkonformität. Daher sind die erstgenannten Kristalle gegenüber den letztgenannten Kristallen energetisch begünstigt.

10

Wenn der siebte Aspekt direkt mit dem vorstehend erläuterten sechsten Aspekt verglichen wird, bei dem ein Rohmaterial des Gastmaterials verwendet wird, ist dieser siebte Aspekt, bei dem das Gastmaterial selbst direkt verwendet wird, dahingehend vorteilhafter als der sechste Aspekt, dass Sinterprodukte mit höherer Dichte im siebten Aspekt leichter erhalten werden als im sechsten Aspekt. Andererseits ist der Grad der Orientierung der Produkte, die in dem siebten Aspekt erhalten werden, häufig etwas geringer als der Grad der Orientierung der Produkte, die in dem sechsten Aspekt erhalten werden.

20 Alle oder ein Teil der Kristalle des Gastmaterials werden epitaxial orientiert. Wenn ein Teil der Kristalle epitaxial orientiert wird, werden einige Kristalle des Gastmaterials an keiner Stelle orientiert werden, mit Ausnahme der Oberfläche und/oder dem Inneren des Wirtsmaterials.

25 Bezüglich der Auswahl des Wirtsmaterials gilt für den siebten Aspekt das für den sechsten Aspekt gesagte.

Der achte Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Ausführungsform des sechsten und des siebten Aspekts, die sich auf die Herstellung der erfindungsgemäßen Keramik mit Kristallorientierung beziehen. Die Ausführungsform dieses achten Aspekts umfasst:

30 einen Mischschritt, der das Mischen des Wirtsmaterials mit dem Rohmaterial, welches ein Gastmaterial ausbilden kann und/oder mit dem isotropen Gastmaterial mit Perowskitstruktur unter Bildung eines Gemisches umfasst;

einen Orientierungsschritt, der das Orientieren der Kristallebene oder -achse des Wirtsmaterials in dem Gemisch umfasst; und

35 einen Schritt des Erhitzens, der das Ausbilden und Orientieren des Gastmaterials entsprechend der Kristallebene oder -achse umfasst.

Nachstehend wird der Mischschritt beschrieben.

Das Wirtsmaterial kann mit dem anderen Material trocken gemischt werden. Vorzugsweise wird es jedoch damit in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel unter Verwendung  
5 einer Kugelmühle oder einem Rührer naß gemischt.

Wenn ein wasserlösliches Wirtsmaterial, wie z.B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verwendet wird, muss die flüssige Komponente von dem Gemisch unter Bedingungen entfernt werden, bei denen das Wirtsmaterial und das andere Material gerade getrennt werden. Wenn diese Entfernung  
10 durch Absaugen oder Eindampfen zur Trockne bewirkt wird, muss sie schnell durchgeführt werden. Vorzugsweise wird für die Entfernung ein Sprühtrockner verwendet. Wenn das Gemisch jedoch durch Naßformen, wie z.B. durch Rakelformen in dem folgenden Orientierungsschritt orientiert wird, kann das Aufschlammungsgemisch direkt ohne Trocknung verarbeitet werden.

15

In dem Mischschritt kann das Wirtsmaterial mit dem anderen Material zusammen mit beliebigen üblichen Additiven gemischt werden, die z.B. ein Dispersant und auch ein Bindemittel, ein Plastifizierungsmittel und dergleichen umfassen, die für die nachstehend erläuterte Orientierung notwendig sind.

20

Nachstehend wird der Orientierungsschritt beschrieben.

In dem Orientierungsschritt wird das Gemisch mit einer beliebigen Formeinrichtung orientiert. Vorzugsweise wird das Gemisch in diesem Orientierungsschritt zu einem  
25 Formkörper geformt.

Die Formverfahren, die zur Orientierung einsetzbar sind, umfassen z.B. uniaxiales Naß- oder Trockenformpressen, Extrusion, Bandformen wie z.B. Rakelformen, Walzenpressen, Schleuderformen, usw.

30

Von diesen Formverfahren sind Extrusion und Walzenpressen bevorzugt, um Formkörper mit einem hohen Orientierungsgrad zu erhalten. Eine Kombination dieser Verfahren ist mehr bevorzugt. Die mit Formverfahren wie Rakelformen, Extrusionsformen oder dergleichen erhaltenen Formkörper können unter Druck laminiert oder walzengepresst werden, um  
35 Keramiken mit Kristallorientierung und einem Orientierungsgrad von 50 % oder höher

herzustellen. Abhängig von dem Formverfahren zur Orientierung werden Keramiken mit Kristallorientierung mit uniaxialer oder biaxialer Orientierung erhalten.

Es ist bevorzugt, dass das Walzenpressen so durchgeführt wird, dass ein  
5 Dickenreduktionsverhältnis von 10 % oder mehr erhalten wird.

Wenn unter diesen Bedingungen walzengepresst wird, werden die erhaltenen Keramiken mit Kristallorientierung ein hohes Maß an Kristallorientierung aufweisen.

10 Wenn jedoch die Verstreckung weniger als 10 % beträgt, wird die erhaltene Keramik mit Kristallorientierung einen niedrigen Kristallorientierungsgrad aufweisen. Es ist nicht immer notwendig, die gewünschte Verstreckung in einem Walzenpressvorgang zu erreichen. Je nach dem kann das Walzenpressen mehrere Male wiederholt werden, um die Endverstreckung von 10 % oder mehr zu erreichen.

15 Die Verstreckung, auf die hier Bezug genommen wird, ist durch  $(H_0 - H_1)/H_0$  definiert, worin  $H_0$  die Dicke des nicht-walzengepressten Körpers und  $H_1$  die Dicke des walzengepressten Körpers angibt. Die beigefügte Fig. 5 veranschaulicht die Verstreckung.

20 Wenn das Gemisch Wasser oder ein organisches Lösungsmittel enthält und das nasse Gemisch direkt geformt wird, wird der Formkörper getrocknet, um Wasser oder das organische Lösungsmittel daraus zu entfernen, bevor der Formkörper in dem folgenden Schritt des Erhitzens erhitzt wird.

25 Nachstehend wird der Schritt des Erhitzens beschrieben.

Der in dem vorangehenden Orientierungsschritt erhaltene Formkörper wird erhitzt, worauf mindestens ein Teil des Gastmaterials auf der Oberfläche und/oder im Inneren des Impfkristalls des Wirtsmaterials gebildet wird.

30 Bei diesem Schritt des Erhitzens soll die Heiztemperatur höher sein als die Temperatur, bei der das Gastmaterial aus dem Rohmaterial hergestellt wird und die durch thermische Analyse des Materials ermittelt werden kann. Es ist jedoch bevorzugt, dass die Heiztemperatur so niedrig wie möglich ist und dass die Zeit des Erhitzens so kurz wie  
35 möglich ist.



Bei den vorstehend genannten Bedingungen kann vorwiegend das epitaxiale Wachstum und/oder die Orientierung des Gastmaterials, das auf der Oberfläche und/oder im Inneren des Wirtsmaterials vorliegt, bewirkt werden.

- 5 In der Praxis ist die Heiztemperatur abhängig von dem Typ des Gastmaterials unterschiedlich, welches das herzustellende Keramikprodukt mit Kristallorientierung bilden soll.

10 Wenn das Gastmaterial jedoch ein gewöhnliches Oxid ist, liegt die Heiztemperatur aus den vorstehend genannten Gründen vorzugsweise zwischen 200°C und 1200°C. Die Umgebungsatmosphäre kann bei diesem Schritt des Erhitzens Luft oder Sauerstoff sein.

- 15 Wenn die Heiztemperatur niedriger als 200°C ist, ist ein(e) zufriedenstellende(s) epitaxiale(s) Wachstum und/oder Orientierung häufig nur schwer zu erreichen. Wenn jedoch die Heiztemperatur höher als 1200°C ist, bilden sich große Körnchen des nicht-orientierten Gastmaterials.

20 Wenn der Schritt des Erhitzens jedoch die hydrothermale Reaktion oder Fällung aus einer Lösung umfasst, kann die Heiztemperatur niedriger sein als der vorstehend angegebene Bereich. Beispielsweise kann das Erhitzen bei einer Temperatur durchgeführt werden, die zwischen 20°C und 250°C liegt, obwohl dies von dem Typ des verwendeten Gastmaterials abhängt. In diesem Fall darf die Heizzeit jedoch nicht weniger als 10 min betragen.

- 25 Wenn in diesem Fall die Heiztemperatur niedriger als 20°C ist, ist ein(e) zufriedenstellende(s) epitaxiale(s) Wachstum und/oder Orientierung häufig nur schwer zu erreichen. Wenn die Heiztemperatur jedoch höher als 250°C ist, wird die Oberfläche und/oder das Innere des Wirtsmaterials korrodiert und aufgerauht, was häufig zu einem Fehlen des beabsichtigten epitaxialen Wachstums führt.

- 30 Wenn die Heizzeit in diesem Fall weniger als 10 min beträgt, ist ein zufriedenstellendes epitaxiales Wachstum häufig nur schwierig zu erreichen.

Die bei dem Heizschritt einzusetzende Heizeinrichtung ist nicht speziell festgelegt. Beispielsweise können verschiedene Öfen verwendet werden, wie z.B. elektrische Öfen, 35 Gasöfen, Spiegelöfen (image furnaces), usw. Die Verwendung von Mikrowellen, Millimeterwellen oder dergleichen ist zum Erhitzen des Wirtsmaterials bevorzugt. Durch den

Einsatz dieses Typs von Heizeinrichtung wird das epitaxiale Wachstum des Gastmaterials auf der Oberfläche des Wirtsmaterials effektiv beschleunigt.

5 Es ist bevorzugt, dass die Körnchen des gebildeten Gastmaterials in der letztgenannten Hälfte des Schritts des Erhitzens weiter gezüchtet werden.

Bei diesem Körnchenwachstumsschritt kann das nicht-orientierte oder statistisch orientierte Gastmaterial, das an einer beliebigen Stelle mit Ausnahme der Oberfläche und/oder dem Inneren des Wirtsmaterials gewachsen ist, beim Wachsen des orientierten Gastmaterials in  
10 das epitaxial orientierte Gastmaterial einbezogen werden (Ostwald'sches Körnchenwachstum).

Demgemäß kann der Grad der Orientierung des Keramikendprodukts mit Kristallorientierung nach dem Körnchenwachstumsschritt erhöht werden.  
15

Im Allgemeinen ist es bevorzugt, dass der Körnchenwachstumsschritt innerhalb eines Temperaturbereichs zum Sintern der orientierten Keramik durchgeführt wird, um das Gastmaterial zu verdichten. Unter dieser Bedingung wird die Orientierung der Keramik gleichzeitig mit der Verdichtung des Gastmaterials verbessert.  
20

Obwohl die Temperatur für das Körnchenwachstum von dem Typ des Gastmaterials abhängt, liegt sie beispielsweise und bevorzugt zwischen 800°C und 1600°C, wobei diese Temperatur höher ist als der Temperaturbereich für das epitaxiale Wachstum des Gastmaterials.  
25

Wenn die Temperatur für das Körnchenwachstum niedriger als 800°C ist, konnte das Körnchenwachstum keine zufriedenstellende Verbesserung der Orientierung bewirken. Wenn die Temperatur höher als 1600°C ist, zersetzen sich manche Materialien.

30 Es ist bevorzugt, dass die Zeit für das Körnchenwachstum 30 min oder mehr beträgt.

Wenn die Zeit kürzer ist als 30 min, konnten die Körnchen nicht zufriedenstellend wachsen.

Wenn das Gastmaterial ein Oxid ist, kann der Körnchenwachstumsschritt in Luft oder  
35 Sauerstoff durchgeführt werden. Dieser Schritt wird jedoch vorzugsweise in einer

Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, da dann Keramikprodukte mit Orientierung und hoher Dichte erzeugt werden.

5 Gegebenenfalls kann der Körnchenwachstumsschritt unter mechanischen Druck oder mit isostatischem Heißpressen (HIP) durchgeführt werden, wodurch die Keramik mit Orientierung weiter verdichtet werden kann.

10 Während des Körnchenwachstumsschritts verdampfen flüchtige Verbindungen von dem Wirtsmaterial und dem Gastmaterial oder diffundieren aus dem Wirtsmaterial und dem Gastmaterial zu einem gewissen Maß heraus, was häufig dazu führt, dass die Zusammensetzung und die Kristallstruktur der Komponente, die thermodynamisch weniger stabil ist (z.B. ist bei einer Kombination einer Perowskit-Schichtsubstanz und einer Perowskit-Substanz die Perowskit-Schichtsubstanz thermodynamisch weniger stabil als die Perowskit-Substanz), teilweise verändert wird.

15 Wenn die Zusammensetzung des Materials, das mit dem Wirtsmaterial gemischt wird, gleich der stöchiometrischen Zusammensetzung ist, die zur Herstellung des Gastmaterials daraus erforderlich ist, umfassen das Gastmaterial und auch das Wirtsmaterial gegebenenfalls einen Teil der Zusammensetzung des Gastmaterials, das hineindiffundiert ist und dieses wird auch in dem Sinterkörper verbleiben, der nach der Hitzebehandlung erhalten wird.

25 Wenn z.B. das Wirtsmaterial eine schichtartige Perowskitverbindung und das Gastmaterial eine Perowskitverbindung ist, verbleiben sowohl die schichtartige Perowskitverbindung als auch die Perowskitverbindung in dem Sinterkörper, der nach der Hitzebehandlung erhalten wird, wobei die Verbindungen orientiert werden.

30 In diesem Fall wird z.B. Bismuth titanat als Wirtsmaterial und ein Gemisch, das  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  in einem Molverhältnis von Bi/Na/Ti von 1/1/2 umfasst, als Rohmaterial des Gastmaterials verwendet, wobei das aus dem Rohmaterial erzeugte Gastmaterial Bismuthnatriumtitanat ist.

35 In dieser Ausführungsform wird eine Mischsubstanz, die schichtartiges Bismuth titanat mit Perowskitstruktur oder schichtartiges Bismuthnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{4,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , umfasst, durch die Umsetzung von Bismuth titanat und Bismuthnatriumtitanat sowie dem Gastmaterial aus Bismuthnatriumtitanat mit Perowskitstruktur gebildet.



Der neunte Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine andere Ausführungsform des Herstellungsverfahrens nach einem des sechsten bis achten Aspekts der Erfindung. Die Ausführungsform dieses neunten Aspekts umfasst ferner einen Umwandlungsschritt zur Umwandlung des Wirtsmaterials in das Gastmaterial in Gegenwart eines Additivs, welches  
5 das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann.

In diesem Aspekt wird das Wirtsmaterial mit dem Additiv umgesetzt, wodurch das Wirtsmaterial in das Gastmaterial oder in mindestens ein weiteres Gastmaterial mit isotroper Perowskitstruktur umgewandelt wird. In diesem Fall wird daher lediglich eine orientierte  
10 Keramikmasse des isotropen Perowskittyps erzeugt. Die bei diesem Verfahren erhaltene Keramikmasse mit Orientierung ist eine funktionelle Keramik mit stark verbesserten Eigenschaften und dieses Verfahren erzeugt diese Keramik kostengünstig.

Das Additiv kann während oder nach den Schritten der Erzeugung des Gastmaterials und  
15 der Orientierung zugegeben werden.

Wenn das Additiv während den Schritten der Erzeugung des Gastmaterials und der Orientierung zugegeben wird, kann es zu Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens oder während des Schritts der Orientierung der Kristallebene oder -achse des Wirtsmaterials oder  
20 während des Schritts der Herstellung und/oder Orientierung des Gastmaterials zugegeben werden. Das Additiv kann in einer beliebigen Stufe der Schritte des Erzeugens des Gastmaterials und der Orientierung zugegeben werden.

In der vorliegenden Erfindung wächst das Gastmaterial epitaxial um das Wirtsmaterial, und  
25 zwar abhängig von dem Wirtsmaterial, wobei ein Gemisch dieser Materialien erhalten wird.

Wenn das Additiv, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann, in dem Gemisch wirkt, wird das Wirtsmaterial in dem Gemisch durch die Reaktion zwischen dem Wirtsmaterial und dem Additiv in das Gastmaterial umgewandelt. Demgemäß wird das  
30 Wirtsmaterial, nachdem es orientiert worden ist, durch diese Reaktion in das Gastmaterial umgewandelt.

In diesem Fall verbleibt das Wirtsmaterial deshalb nicht in dem Keramikprodukt mit Kristallorientierung und das so erhaltene Produkt besteht nur aus dem Gastmaterial.

35

Das Additiv ist den folgenden Fällen besonders wirksam.

Im ersten Fall wird das Rohmaterial, aus dem das Gastmaterial erhalten wird, so hergestellt, dass es eine Zusammensetzung aufweist, die mit der stöchiometrischen Zusammensetzung des Gastmaterials identisch ist. In diesem Fall wird z.B. Bismuth titanat als Wirtsmaterial und ein Gemisch, das  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  in einem Molverhältnis von Bi/Na/Ti von 1/1/2 umfasst, als Rohmaterial des Gastmaterials verwendet, wobei das aus dem Rohmaterial erzeugte Gastmaterial Bismuthnatriumtitanat ist.

In dieser Ausführungsform wird eine Mischsubstanz gebildet, die schichtartiges Bismuth titanat mit Perowskitstruktur oder schichtartiges Bismuthnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{4,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , das durch die Umsetzung von Bismuth titanat und Bismuthnatriumtitanat gebildet wird, sowie das Gastmaterial aus Bismuthnatriumtitanat mit Perowskitstruktur umfasst.

Wenn dabei ein Additiv, das durch Mischen der gleichen Rohmaterialien in dem gleichen Mischungsverhältnis wie vorstehend hergestellt wird, z.B. ein Gemisch aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , dem Wirtsmaterial aus Bismuth titanat in einem Verhältnis von  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$  von 1/2/5 zugesetzt wird, reagiert das Additiv mit dem Bismuth titanat-Wirtsmaterial, wobei dieses vollständig verbraucht wird, während das Gastmaterial aus Bismuthnatriumtitanat erhalten wird.

Als Ergebnis dieser Reaktion wird in diesem Fall eine Keramik mit Kristallorientierung erhalten, die nahezu einphasig vorliegt.

Wie es aus dem Vorstehenden deutlich geworden ist, hängt das Additiv von dem Wirtsmaterial und dem Rohmaterial des Gastmaterials ab und Beispiele dafür sind hier nicht im Speziellen angegeben. Beispielsweise können die Komponenten, die das Rohmaterial des Gastmaterials bilden, als Additive verwendet werden, wie es nachstehend in Beispiel 3 angegeben ist.

Die Zugabe des Additivs kann häufig andere Gastmaterialien erzeugen, die von dem in dem System vorliegenden Gastmaterial verschieden sind. In diesem Fall liegt die erhaltene Keramik mit Kristallorientierung in Form eines Verbundgemisches vor, das verschiedene Gastmaterialien umfasst. Diese Ausführungsform ist auf die Herstellung einer Keramik mit Kristallorientierung anwendbar, die feste Lösungen von zwei verschiedenen Substanzen umfasst.

Hier wird ein Beispiel zur Herstellung von zwei verschiedenen Gastmaterialien angegeben, bei dem Bismuthtitanat als Wirtsmaterial verwendet wird,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  als Rohmaterial des Gastmaterials und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  als Additiv verwendet werden.

5 In dem vorstehend erwähnten Beispiel verschwand das Wirtsmaterial als Folge der Umsetzung mit dem Additiv. Demgemäß ist die Keramik mit Kristallorientierung, die in diesem Beispiel erhalten wird,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}, \text{K})_{0,5}\text{TiO}_3$ , die eine feste Lösung der beiden Gastmaterialien  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  und  $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  ist.

10 Der zehnte Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Keramik mit Kristallorientierung, umfassend:

einen Schritt des Herstellens eines Wirtsmaterials mit morphologischer Anisotropie, eines Rohmaterials, das ein Gastmaterial mit einer isotropen Perowskitstruktur erzeugen kann und/oder eines isotropen Gastmaterials mit Perowskitstruktur und eines Additivs, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial oder in mindestens ein weiteres Gastmaterial mit einer isotropen Perowskitstruktur umwandeln kann;

einen Orientierungsschritt des Mischens des Wirtsmaterials, des Rohmaterials und/oder des Gastmaterials und des Additivs und Orientierens der Kristallebene oder -achse des Wirtsmaterials, um einen orientierten Primärkörper zu erhalten; und

20 einen Schritt des Erhitzens und Sinterns des orientierten Primärkörpers, um ein Oxid mit einer isotropen Perowskitstruktur zu erhalten.

In diesem Aspekt ist es erwünscht, dass das Additiv, das die Umwandlung des Wirtsmaterials in das Gastmaterial oder in mindestens ein weiteres Gastmaterial mit einer isotropen Perowskitstruktur bewirkt, im Vorhinein mit dem Wirtsmaterial und mit dem Rohmaterial und/oder dem Gastmaterial gemischt wird, und zwar vor dem Orientierungsschritt. Diese Zugabe im Vorhinein ist gegenüber der Zugabe des Additivs nach dem Orientierungsschritt bevorzugt, da das zugegebene Additiv im erstgenannten Fall einheitlicher mit dem Wirtsmaterial gemischt werden kann als im letztgenannten Fall und da die Kosten für den erstgenannten Fall geringer sind als für den letztgenannten Fall.

In diesem Aspekt wird das Wirtsmaterial in das Gastmaterial oder in ein beliebiges anderes Gastmaterial mit einer isotropen Perowskitstruktur entsprechend dem ursprünglich vorliegenden Gastmaterial umgewandelt werden, ist jedoch von dem ursprünglich vorliegenden Gastmaterial verschieden.

Da zwischen dem Wirtsmaterial und dem aus dem Rohmaterial hergestellten Gastmaterial eine Kristallkonformität besteht, sollte die Kristallkonformität auch zwischen dem aus dem Rohmaterial hergestellten Gastmaterial und dem anderen Gastmaterial bestehen, das durch Umwandlung aus dem Wirtsmaterial entstanden ist.

5

Der Schritt, in dem das Gastmaterial aus dem Rohmaterial erzeugt wird, wird bezüglich der Zeit oder der Temperatur nicht immer genau von dem Schritt unterschieden, bei dem das Wirtsmaterial mit dem Additiv reagiert, um in ein anderes Gastmaterial umgewandelt zu werden und die beiden Schritte werden sich teilweise überlappen.

10

Daher kann das Verfahren dieses Aspekts im Hinblick auf das Gastmaterial oder dessen Kristallstruktur, die als ganzes in einer einzelnen Phase vorliegt, eine Substanz erzeugen, die ein einphasiges Gastmaterial 1 und ein anderes Gastmaterial 2 umfasst. Wenn das Gastmaterial 1 von dem Gastmaterial 2 verschieden ist, wird mit dem Verfahren dieses Aspekts in den meisten Fällen im Allgemeinen eine feste Lösung mit Perowskitstruktur erzeugt.

15

In diesem Aspekt sollte die Kristallorientierung der Gastmaterialien 1 und 2 oder einer festen Lösung davon der Kristallorientierung des Wirtsmaterials folgen. Daher kann die gewünschte Keramik mit Kristallorientierung in diesem Aspekt einfach durch Wirtorientierung erhalten werden, wie z.B. durch Walzenpressen und Sintern, und zwar ungeachtet davon, ob die Kristalle dieser Gastmaterialien selbst leicht oder schwer zu orientieren sind.

20

Gemäß dem Herstellungsverfahren dieses Aspekts ist es darüber hinaus leicht, eine Keramik mit Kristallorientierung zu erhalten, die aus Massen des Gastmaterials oder der festen Lösung der Materialien durch verschiedenartiges orientierendes Formen hergestellt werden, wobei Massen erhalten werden.

25

Da das Herstellungsverfahren dieses Aspekts keine speziellen Vorrichtungen erfordert, führt es in einfacher Weise und kostengünstig zur gewünschten Keramik mit Kristallorientierung.

30

Wie es aus dem Vorstehenden deutlich geworden ist, führt der zehnte Aspekt der Erfindung in einfacher Weise und kostengünstig zur gewünschten Keramikmasse mit Kristallorientierung.

35

Bezüglich der Details des Orientierungsschritts und des Schritts des Erhitzens in diesem zehnten Aspekt wird auf die entsprechenden Schritte in dem vorstehend erläuterten achten Aspekt verwiesen.

- 5 Der elfte Aspekt der Erfindung betrifft eine Ausführungsform der Herstellung einer Keramik mit Kristallorientierung gemäß den vorstehend erläuterten Aspekten sechs bis zehn. In diesem elften Aspekt ist das einzusetzende Wirtsmaterial eine partikuläre Verbundkeramik, auf der im Vorhinein auf mindestens einem Teil der Oberfläche das isotrope Gastmaterial mit Perowskitstruktur epitaxial ausgebildet worden ist.

10

- Das Wirtsmaterial dieses Typs, das in diesem Aspekt verwendet wird, kann durch Dispergieren eines Pulvers einer Substanz mit Gitterkonformität mit dem isotropen Gastmaterial mit Perowskitstruktur hergestellt werden, wie z.B. einem Material mit schichtartiger Perowskitstruktur, und zwar in einer Lösung, die eine isotrope Substanz mit
- 15 Perowskitstruktur ausfällen kann, wodurch die gewünschte isotrope Substanz mit Perowskitstruktur auf der Oberfläche der pulverförmigen Substanz unter Hitzeeinwirkung oder durch eine Änderung des pH-Werts ausgefällt wird. Z.B. wird ein Bismuth titanatpulver in einer wässrigen Lösung, die Pb und Ti enthält, einer Hydrothermalbehandlung unterworfen, wobei Bleititanat epitaxial um Bismuth titanat gebildet wird, während es eine
- 20 Gitterkonformität damit aufweist, um eine partikuläre Verbundkeramik herzustellen. Das Wirtsmaterial dieses Typs kann in den vorstehend genannten Schritten des Orientierens und Formens orientiert werden. Wenn die partikuläre Verbundkeramik des Wirtsmaterials darüber hinaus durch Ausbilden eines isotropen Materials mit Perowskitstruktur auf der Oberfläche einer pulverförmigen ferromagnetischen Substanz mit Magnetoplumbitstruktur
- 25 hergestellt wird, kann sie auch in einem Magnetfeld orientiert werden, z.B. auf die nachstehend beschriebene Weise.

Der zwölfte Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Keramik mit Kristallorientierung, umfassend:

- 30 einen Schritt des Herstellens eines Wirtsmaterials mit morphologischer Anisotropie und eines Additivs, welches das Wirtsmaterial in ein Material mit einer isotropen Perowskitstruktur umwandeln kann;

- einen Orientierungsschritt des Mischens des Wirtsmaterials und des Additivs und Orientierens der Kristallebene oder -achse des Wirtsmaterials, um einen orientierten
- 35 Primärkörper zu erhalten; und

einen Schritt des Erhitzens und Sinterns des orientierten Primärkörpers, um ein Oxid mit einer isotropen Perowskitstruktur zu erhalten.

5 In diesem Aspekt dient der Schritt des Erhitzens dazu, das isotrope Material mit Perowskitstruktur durch Umsetzung des Wirtsmaterials mit dem Additiv zu erzeugen. Vor dem Schritt des Erhitzens wird die Kristallebene oder -achse des Wirtsmaterials im Vorhinein in dem Orientierungsschritt orientiert. Daher ist das in dem Schritt des Erhitzens hergestellte isotrope Material mit Perowskitstruktur auch an seinen Kristallebenen oder -achsen orientiert.

10

Bezüglich der Details des Orientierungsschritts und des Schritts des Erhitzens in diesem zwölften Aspekt wird auf die entsprechenden Schritte in dem vorstehend erläuterten achten Aspekt verwiesen.

15 Der dreizehnte Aspekt der Erfindung betrifft eine Ausführungsform der Herstellung einer Keramik mit Kristallorientierung gemäß den vorstehend erläuterten Aspekten sechs bis zwölf. In diesem dreizehnten Aspekt hat das einzusetzende Wirtsmaterial eine schichtartige Perowskitstruktur.

20 Insbesondere umfasst das Verfahren des dreizehnten Aspekts einen Schritt des Herstellens eines Wirtsmaterials mit einer schichtartigen Perowskitstruktur und morphologischer Anisotropie, eines Rohmaterials, das ein Gastmaterial mit einer isotropen Perowskitstruktur bilden kann, und/oder eines isotropen Gastmaterials mit Perowskitstruktur, und eines Additivs, das die Umwandlung des Wirtsmaterials in das Gastmaterial oder in mindestens  
25 ein weiteres Gastmaterial mit isotroper Perowskitstruktur bewirkt; einen Schritt des Mischens des Wirtsmaterials, des Rohmaterials und/oder des Gastmaterials und des Additivs, gefolgt von der Orientierung der Materialien, um einen orientierten Primärkörper zu erhalten; und einen Schritt des Erhitzens und Sinterns des orientierten Primärkörpers, um das Oxid-Gastmaterial mit isotroper Perowskitstruktur zu erhalten.

30

Im Allgemeinen ist die stärkste chemische Bindung in der isotropen Perowskitstruktur die Bindungskette, die aus Sauerstoff und dem Metallelement aufgebaut ist, wie z.B. Ti, Zr, Sn, Nb, Mn, Fe, Sb, Mg, Zn oder dergleichen, die im Zentrum des Sauerstoffoktaeders in der Struktur vorliegt. In dieser Struktur erstreckt sich die Bindungskette in drei Richtungen.

35

Demgemäß ist es in diesem Aspekt erwünscht, dass das einzusetzende Wirtsmaterial eine Kristallebene aufweist, die der Ebene entspricht, die zwei der drei Richtungen umfasst, in die sich die Bindungskette der isotropen Perowskitstruktur erstreckt. Wenn die isotrope Perowskitstruktur konkret als pseudo-kubisches System interpretiert wird, hat das zu verwendende Wirtsmaterial vorzugsweise eine Kristallebene, die der {100}-Ebene der isotropen Perowskitstruktur entspricht.

Da das in diesem Aspekt zu verwendende Gastmaterial eine isotrope Perowskitstruktur aufweist, ist es daher erwünscht, dass das zu verwendende Wirtsmaterial eine Kristallebene aufweist, bei der sich zwei Bindungsketten, die jeweils abwechselnd aus Sauerstoff und einem Metallelement, wie z.B. Ti, Zr, Sn, Nb, Mn, Fe, Sb, Mg, Zn oder dergleichen, zusammengesetzt sind, in einem rechten Winkel oder einem nahezu rechten Winkel kreuzen.

Als ein Beispiel der Metalloxide, welche die vorstehend genannte Bedingung erfüllen, sei eine sogenannte schichtartige Substanz mit Perowskitstruktur genannt. Demgemäß ist das in diesem Aspekt zu verwendende Wirtsmaterial vorzugsweise eine solche schichtartige Substanz mit Perowskitstruktur.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass die schichtartige Perowskitstruktur eine Kristallanisotropie aufweist, da deren Zwischenschichtbindung relativ schwach ist und da sie Metallelement-Sauerstoff-Bindungsketten aufweist, die der schichtartigen Perowskitstruktur und der isotropen Perowskitstruktur gemeinsam sind.

Von diesen schichtartigen Substanzen mit Perowskitstruktur sind die populärsten die sogenannten schichtartigen Bismuthverbindungen, die eine Vielzahl von Perowskitschichten aufweisen, die sich zwischen  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -Schichten befinden.

Als spezielle Beispiele für schichtartige Bismuthverbindungen seien  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Bismuthtitanat),  $\text{BiVO}_{5.5}$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , usw., genannt.

Es wird auch allgemein auf Substanzen hingewiesen, welche die Formel  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2+}$  haben, worin A mindestens ein mono- bis trivalentes Metallelement, wie z.B. Na, Sr, Pb, Bi, Seltenerdelemente, usw., und B mindestens ein Metallelement wie z.B. Ti, Nb, Ta, usw., ist.

Viele Verbindungen fallen in die Kategorie der vorstehend genannten Substanzen, einschließlich z.B.  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ ,  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ , usw.

5

Darüber hinaus fallen in diese Kategorie auch eine Reihe von schichtartigen Kupfer-enthaltenden Verbindungen mit Perowskitstruktur, die als Hochtemperatur-supraleitende Materialien bekannt sind.

- 10 Als Wirtsmaterial in diesem Aspekt sind auch schichtartige Substanzen mit Perowskitstruktur verwendbar, die kein Bi enthalten. Beispiele dafür sind z.B. die sogenannten Ruddlesden-Popper-Verbindungen, die z.B.  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{MnO}_4$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , usw. umfassen.

- 15 Die vorstehend genannten Beispiele des Wirtsmaterials sind ganz besonders bevorzugt, da sie einfach in Form plättchenartiger Körnchen im Fließen oder in Lösung hergestellt werden können.

- 20 Durch den Einsatz dieses Wirtsmaterials sind Keramiken mit Kristallorientierung erhältlich, die einen höheren Grad der Kristallorientierung aufweisen.

- 25 Wenn z.B. Bismuthoxid und Titanoxid, aus denen  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  hergestellt wird, in einem geschmolzenen Salz erhitzt werden, wird ein Pulver aus plättchenartigen Körnchen erhalten, das als Wirtsmaterial in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann. Ein Gemisch aus Bismuthoxid und Titanoxid, bei dem die Menge des Bismuthoxids nicht kleiner als das stöchiometrische Verhältnis relativ zu Titanoxid ist, kann bei einer Temperatur hitzebehandelt werden, die nicht niedriger ist als der Schmelzpunkt von Bismuthoxid, um das gewünschte Wirtsmaterial zu erhalten. Um das Wirtsmaterial herzustellen, kann auch eine wässrige Lösung oder ein Sol, die/das Bismuthoxid und Titanoxid umfasst, in einem Autoklaven erhitzt werden.
- 30

- Der vierzehnte Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Herstellung der erfindungsgemäßen Keramik mit Kristallorientierung gemäß einem der vorstehend genannten Aspekte sechs bis zwölf. In dem vierzehnten Aspekt hat das einzusetzende Wirtsmaterial die Struktur  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Gemäß dem Verfahren des vierzehnten Aspekts wird die Keramik mit Kristallorientierung des vierzehnten Aspekts der Erfindung erhalten, bei der
- 35



mindestens ein Teil des isotropen Oxids mit Perowskitstruktur der Keramik mit Kristallorientierung relativ zu der {110}-Ebene in Form eines pseudo-kubischen Systems orientiert ist.

- 5 Insbesondere umfasst das Verfahren des vierzehnten Aspekts das Mischen eines Wirtsmaterials von Körnchen mit  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur mit morphologischer Anisotropie, deren {010}-Ebene erweitert ist, des Gastmaterials und/oder des Rohmaterials des Gastmaterials und des Additivs; wobei ein Gemisch erhalten wird, und anschließend Formen des erhaltenen Gemischs, wobei ein Formkörper erhalten wird, bei dem mindestens ein Teil des
- 10 Wirtsmaterials relativ zu der {010}-Ebene seiner Kristallstruktur orientiert ist, und danach weiter Behandeln des Formkörpers, wobei mindestens ein Teil des Gastmaterials in dem Körper relativ zu seiner Kristallebene oder -achse orientiert ist.

Das in diesem Aspekt zu verwendende Wirtsmaterial wird nachstehend erläutert.

15

Das Wirtsmaterial ist eine Verbindung mit  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur und ist aus Körnchen mit morphologischer Anisotropie zusammengesetzt, deren {010}-Ebene erweitert ist, wie es in Fig. 9 gezeigt ist.

- 20 Die  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur liegt in Form eines Laminats aus Perowskit-artigen Schichten vor, in denen die {110}-artige Ebene der Perowskitstruktur erweitert ist und wobei die Schichten in Richtung der <010>-Achse der  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur laminiert sind, wie es in Fig. 12A gezeigt ist.

- 25 In der  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur ist die Bindungsstärke an der Grenzfläche der Perowskit-artigen Schichten schwach. Wenn die Körnchen in einer Gasphase, im Fließen oder in Lösung hergestellt werden, sollten sie daher morphologisch anisotrop sein, während sie die erweiterte {010}-Ebene der  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur aufweisen, wie es in Fig. 9A gezeigt ist.

- 30 Vergleicht man die Richtung der <100>-Achse und der <001>-Achse in der  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur, so ist die Bindungsstärke in Richtung der <100>-Achse größer als in Richtung der <001>-Achse. Daher ist es auch möglich flache stengelförmige Körnchen mit  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur mit morphologischer Anisotropie zu erzeugen, deren {010}-Ebene erweitert und in Richtung der <100>-Achse verlängert ist, wie es in Fig. 9B gezeigt ist.

Es ist bevorzugt, dass die morphologisch anisotropen Körnchen, die das Wirtsmaterial bilden, jeweils ein Seitenverhältnis (Dicke/große Achse oder kleine Achse) von nicht kleiner als 3 aufweisen.

- 5 Durch die Verwendung des Wirtsmaterials dieses Typs ist es einfach, einen orientierten Körper zu erhalten, bei dem die {010}-Ebene des Wirtsmaterials in dem nachstehend erläuterten Schritt des Orientierens und Formens orientiert wird.

- 10 Das Seitenverhältnis der Körnchen beträgt mehr bevorzugt 10 oder mehr. Wenn dies so ist, kann der Orientierungsgrad des Wirtsmaterials stärker erhöht werden.

- 15 Es ist auch bevorzugt, dass die morphologisch anisotropen Körnchen, die das Wirtsmaterial bilden, viel größer sind als die Körnchen des Gastmaterials, sowie diejenigen des Rohmaterials des Gastmaterials und selbst diejenigen des Additivs. Die Körnchen dieser Materialien und des Additivs werden nachstehend erläutert.

- 20 In diesem Aspekt, bei dem das bevorzugte Wirtsmaterial verwendet wird und bei dem der Formkörper, der das orientierte Wirtsmaterial umfasst, erhitzt wird, kann das Gastmaterial so umgeordnet oder epitaxial gezüchtet werden, dass es bezüglich seines Gitters mit der Kristallorientierung der morphologisch anisotropen Körnchen, die das Wirtsmaterial bilden, auf den Oberflächen und/oder im Inneren der Körnchen übereinstimmt, ohne dass die Orientierung des Wirtsmaterials gestört wird.

- 25 In einem Beispiel dieser bevorzugten Ausführungsform, bei dem die Körnchen des Gastmaterials, des Rohmaterials des Gastmaterials und des Additivs eine Korngröße von etwa  $0,1 \mu\text{m}$  aufweisen, ist es bevorzugt, dass die Abmessung der erweiterten Ebene jedes Wirtskörnchens nicht kleiner als  $0,5 \mu\text{m}$  ist (bezogen auf die große Achse).

- 30 Um schließlich ein einphasiges Keramikprodukt des Gastmaterials mit isotroper Perowskitstruktur zu erhalten, sind bei der Kombination des Wirtsmaterials mit dem Gastmaterial einige Beschränkungen hinsichtlich der Zusammensetzung erforderlich. Als Beispiel wird eine Kombination des Gastmaterials mit dem Wirtsmaterial erläutert, bei dem die Elemente, die das Gastmaterial bilden, die das Wirtsmaterial bildenden Elemente umfassen.

Ein spezielles Beispiel der Kombination umfasst  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  als Wirtsmaterial und  $(\text{Pb}, \text{Sr}) (\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$  (PSNN) oder PSNN-PZT als Gastmaterial.

5 Ein weiteres Beispiel umfasst  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  als Wirtsmaterial und  $(\text{Pb}, \text{Ca}) (\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$  (PCNN) oder PCNN-PZT als Gastmaterial.

Ein weiteres Beispiel umfasst  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  als Wirtsmaterial und  $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$  (PLT) oder  $(\text{Pb}, \text{La}) (\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PLZT) als Gastmaterial.

10 In diesem Aspekt ist es auch bevorzugt, dass das Wirtsmaterial in Form von flachen stengelförmigen Körnchen mit morphologischer Anisotropie vorliegt, dass mindestens ein Teil des Wirtsmaterials in dem Formkörper biaxial orientiert ist und dass mindestens ein Teil des Gastmaterials entsprechend der Orientierung des Wirtsmaterials als Ergebnis der Hitzebehandlung des Formkörpers dreidimensional orientiert ist.

15 In diesem bevorzugten Zustand kann die Keramik mit Kristallorientierung dieses Aspekts an einer beliebigen spezifischen Kristallebene ausgeschnitten werden, wie dies bei Einkristallen der Fall ist. Demgemäß kann die Keramik dieses Typs zu Vorrichtungen oder Substraten mit einer beliebigen wirksamen Kristallebene, wie z.B.  $\{100\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  oder dergleichen, 20 geformt werden.

Es ist nach wie vor bevorzugt, dass das Wirtsmaterial in Form von Körnchen mit morphologischer Anisotropie vorliegt und ein Verhältnis von großer Achse/kleiner Achse von nicht kleiner als 3 aufweist.

25 Durch die Verwendung dieses bevorzugten Wirtsmaterials kann ein biaxial orientierter Formkörper in einfacher Weise erhalten werden, bei dem das Wirtsmaterial relativ zu der  $\{010\}$ -Ebene der das Wirtsmaterial bildenden Körnchen orientiert ist und bei dem darüber hinaus die Richtung der großen Achse der morphologisch anisotropen Körnchen, die das 30 Wirtsmaterial bilden, vereinheitlicht wird.

Mehr bevorzugt haben die morphologisch anisotropen Körnchen des Wirtsmaterials ein Verhältnis von großer Achse/kleiner Achse von 10 oder mehr. Durch die Verwendung des Wirtsmaterials dieses mehr bevorzugten Typs kann der Formkörper einen sehr viel höheren 35 Orientierungsgrad aufweisen.

Die Zusammensetzung des Wirtsmaterials ist nicht speziell definiert, mit der Maßgabe, dass es eine  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur hat. Als Wirtsmaterial sind z.B. Verbindungen wie  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  und feste Lösungen dieser Verbindungen verwendbar.

5

Der fünfzehnte Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Herstellung der erfindungsgemäßen Keramik mit Kristallorientierung gemäß einem der vorstehend genannten Aspekte sechs bis zwölf. In dem fünfzehnten Aspekt hat das einzusetzende Wirtsmaterial eine Kristallstruktur, die einer Magnetoplumbitstruktur entspricht.

10

In diesem Aspekt kann das Wirtsmaterial eine ferromagnetische Substanz sein.

Dabei kann das Wirtsmaterial auch in Form von Verbundkeramikkörnern vorliegen, bei denen das Gastmaterial entsprechend dem elften Aspekt epitaxial auf mindestens einem Teil ihrer Oberflächen ausgebildet und gewachsen ist.

15

Das in diesem fünfzehnten Aspekt zu verwendende Wirtsmaterial wird nachstehend erläutert.

Das Wirtsmaterial soll eine Struktur aufweisen, die einer Magnetoplumbitstruktur entspricht. Beispiele für das Wirtsmaterial dieses Typs sind Verbindungen mit einer Magnetoplumbitstruktur, welche die allgemeine Formel  $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  hat (wobei M für Ba, Sr, Pb, La oder dergleichen steht).

Die hier verwendete Bezeichnung "Struktur, die einer Magnetoplumbitstruktur entspricht" steht für eine Kristallstruktur, welche die Magnetoplumbitstruktur in mindestens einem Teil davon aufweist. Genannt seien z.B. Verbindungen, die sowohl eine Magnetoplumbitstruktur als auch Schichten mit Spinellstruktur aus  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  in der Kristallstruktur aufweisen, wie z.B.  $\text{BaM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ,  $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  und  $\text{Ba}_3\text{M}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  (wobei M für Co, Fe, Mn, Ni, Zr, Mg, Cu oder dergleichen steht).

30

Vorzugsweise ist das Wirtsmaterial derart, dass die Abmessung (Länge der großen Achse) nicht kleiner als  $0,5 \mu\text{m}$  ist. Das Wirtsmaterial dieses Typs ist energetisch begünstigt. Daher kann das Gastmaterial durch den Einsatz dieses Wirtsmaterialtyps einfach epitaxial um das Wirtsmaterial ausgebildet oder umgeordnet werden. Darüber hinaus können sich als Folge des epitaxialen Wachstums oder der entsprechenden Umordnung des Gastmaterials um das

35

Wirtsmaterial große Kristalle bilden. Insbesondere in diesem Fall vergrößern sich die Kristalle des Gastmaterials in dem nachstehend erläuterten Körnchenwachstumsschritt aufgrund des Prinzips des Ostwald'schen Wachstums in einfacher Weise.

- 5 Noch mehr bevorzugt beträgt die Abmessung der erweiterten c-Ebene 5  $\mu\text{m}$  oder mehr.

Um schließlich ein einphasiges Keramikprodukt des Gastmaterials mit Kristallorientierung zu erhalten, sind bei der Kombination des Wirtsmaterials, des Rohmaterials des Gastmaterials und des Gastmaterials einige Beschränkungen hinsichtlich der Zusammensetzung  
10 erforderlich. Als Beispiel wird eine Kombination des Gastmaterials mit dem Wirtsmaterial erläutert, bei der die Elemente, die das Gastmaterial bilden, die das Wirtsmaterial bildenden Elemente umfassen.

Wenn z.B.  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  als Wirtsmaterial und Pulver von  $\text{NbO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}$ , usw.,  
15 als Rohmaterialien des Gastmaterials verwendet werden, dann kann eine einphasige Keramik mit Kristallorientierung des Gastmaterials aus  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN),  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -PFN oder dergleichen erhalten werden.

Wenn andererseits  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  als Wirtsmaterial und Pulver von  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$ ,  
20  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , usw., als Rohmaterialien des Gastmaterials verwendet werden, dann kann eine einphasige Keramik mit Kristallorientierung des Gastmaterials aus  $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (BFN),  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -BFN oder dergleichen erhalten werden. Es ist selbstverständlich, dass dann, wenn Keramiken mit Kristallorientierung, die nicht einphasig vorliegen, erhalten werden sollen, beliebige Verbindungen des Wirtsmaterials und des Gastmaterials in einer beliebigen  
25 Zusammensetzungskombination verwendet werden können.

Das in diesem Aspekt zu verwendende Wirtsmaterial kann in Form von Verbundkeramikkörnchen vorliegen, bei denen das Gastmaterial epitaxial auf mindestens einem Teil der Oberflächen der Wirtsmaterialkörnchen ausgebildet und gewachsen ist.  
30

Die Verwendung des Wirtsmaterials dieses Typs erleichtert das epitaxiale Wachstum und die entsprechende Umordnung des Gastmaterials um die Verbundkeramikkörnchen in dem Schritt der Herstellung des Keramikprodukts mit Kristallorientierung, wodurch der Grad der Orientierung des Produkts erhöht wird.

Die Verbundkeramikkörnchen sind funktionelle Verbundkörnchen, die jeweils einen magnetischen Kern und eine Beschichtungsphase mit verschiedenen Funktionen wie z.B. Dielektrizität, elektrische Leitfähigkeit, Ionenleitfähigkeit, Thermoelektrizität, Piezoelektrizität, usw., aufweisen. Wenn die Verbundkeramikkörnchen in ein Magnetfeld gebracht werden, können sie bewegt, umgeordnet und orientiert werden. Abgesehen von ihrer Verwendung als Wirtsmaterial bei der Herstellung von Keramiken mit Orientierung können die Verbundkeramikkörnchen als disperse Teilchen verwendet werden, deren Funktionen in einem Magnetfeld gesteuert werden können.

- 10 Die Verbundkeramikkörnchen können durch Verarbeiten des Wirtsmaterials in einer festen Phase, im Fließen, in Lösung oder in der Gasphase hergestellt werden.

Besonders bevorzugt ist das Fließverfahren, bei dem das Wirtsmaterial in einem geschmolzenen Salz verarbeitet wird, und das Lösungsverfahren, wie z.B. einem Hydrothermalverfahren, bei dem das Wirtsmaterial in einer flüssigen Phase verarbeitet wird, wobei bei diesen Verfahren in einfacher Weise gute Verbundkeramikkörnchen mit einer großen beschichteten Fläche erhalten werden.

20 Vorzugsweise wird das Wirtsmaterial durch Formen und Sintern in einem Magnetfeld orientiert.

Im Allgemeinen haben Verbindungen mit Magnetoplumbitstruktur in Richtung der c-Achse eine Achse, die leicht magnetisiert werden kann.

- 25 Wenn sich die Verbindung in einem externen Magnetfeld befindet, erfährt sie ein Drehmoment, das durch

$$T_h = H \times I$$

ausgedrückt werden kann, wobei  $T_h$  für das Drehmoment steht,  $H$  die Stärke des externen Magnetfelds und  $I$  das magnetische Moment in Richtung der leicht magnetisierbaren Achse angibt. Die Kristallkörnchen der Verbindung können in einer Weise angeordnet werden, dass die c-Ebene jedes Kristallkörnchens das externe Magnetfeld in einem rechten Winkel schneidet.

- 35 Wenn demgemäß das Wirtsmaterial in einem Magnetfeld geformt oder gesintert wird (d.h., das Wirtsmaterial wird geformt oder gesintert, während eine externe magnetische Kraft

darauf ausgeübt wird), wird ein Formkörper erhalten, bei dem die Kristallkörner, die das Wirtsmaterial bilden, in einer bestimmten Richtung vereinheitlicht werden, d.h., das Wirtsmaterial wird orientiert.

- 5 In diesem Fall ist die Richtung des Magnetfelds, das an das Wirtsmaterial angelegt werden soll, nicht speziell festgelegt. Wenn das Wirtsmaterial jedoch in Form von Körnchen mit Magnetoplumbitstruktur vorliegt, deren c-Ebene erweitert ist, ist es erwünscht, dass das Magnetfeld in der Richtung an das Wirtsmaterial angelegt wird, die sich senkrecht zu der Ebene befindet, in die Druck oder eine Scherspannung gerichtet wird.

10

In diesem bevorzugten Fall erzeugen die morphologische anisotropieabhängige Orientierung der Körnchen des Wirtsmaterials und dessen Magnetfeld-abhängige Orientierung ein synergistisches Ergebnis, wodurch die schließlich erhaltene Keramik mit Kristallorientierung einen höheren Orientierungsgrad haben kann.

15

Die in diesem Aspekt erhaltene Keramik mit Kristallorientierung ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil des Gastmaterials relativ zu der {111}-Ebene der Perowskitstruktur orientiert ist.

- 20 Dies ist darauf zurückzuführen, dass die c-Ebene der Magnetoplumbitstruktur eine Gitterkonformität zu der {111}-Ebene der Perowskitstruktur aufweist, wie es bereits vorstehend erwähnt worden ist.

25

Von den gewöhnlichen ferroelektrischen Substanzen und piezoelektrischen Substanzen mit Perowskitstruktur haben diejenigen, deren Kristallsymmetrie ein rhomboedrisches System darstellt, in Richtung der <111>-Achse eine leicht polarisierbare Achse.

30

Wenn daher die ferroelektrische oder piezoelektrische Substanz dieses Typs relativ zu der {111}-Ebene der Perowskitstruktur orientiert wird, kann das schließlich erhaltene Keramikprodukt mit Kristallorientierung bezüglich seiner Eigenschaften verbessert werden und es ist besonders gut zur Verwendung in ferroelektrischen Materialien oder piezoelektrischen Materialien geeignet.

35

Der sechzehnte Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der Keramik mit Kristallorientierung gemäß einem der Aspekte 1 bis 5 der Erfindung als Substrat. In diesem Aspekt wird eine funktionelle Dünnschicht, die Kristalle einer polykristallinen Verbindung mit

isotroper Perowskitstruktur oder schichtartiger Perowskitstruktur umfasst, auf dem Substrat der Keramik mit Kristallorientierung ausgebildet, wobei eine Vorrichtung erhalten wird.

Der siebzehnte Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Ausführungsform der Vorrichtung des sechzehnten Aspekts. In diesem Aspekt ist mindestens eine Kristallebene des aus Polykristallen hergestellten Substrats vorwiegend und zu einem Kristallorientierungsgrad von nicht weniger als 20 % gemäß dem Lotgering-Verfahren orientiert.

10 Nachstehend werden der sechzehnte und siebzehnte Aspekt erläutert.

Wenn eine funktionelle Dünnschicht auf einem Substrat mit einem Orientierungsgrad von weniger als 20 % gezüchtet wird, ist es häufig schwierig, eine funktionelle Dünnschicht zu erhalten, die zu einem Grad zufriedenstellend orientiert ist, dass die Schicht hervorragende Eigenschaften zeigt.

Mehr bevorzugt beträgt der Grad der Orientierung 50 % oder mehr. Wenn eine funktionelle Dünnschicht mit den nachstehend genannten Eigenschaften auf dem Keramiksubstrat mit Kristallorientierung dieses bevorzugten Typs ausgebildet wird, können kostengünstige Vorrichtungen, wie z.B. ferroelektrische Speicher erhalten werden, die eine große Restpolarisation aufweisen und die nur schwer einen Ermüdungseffekt zeigen.

Die hier angesprochene funktionelle Dünnschicht ist eine filmartige Substanz, deren Funktionen und Eigenschaften von ihrer Kristallorientierung abhängen. Die Dünnschicht umfasst z.B. dünne Schichten von Substanzen, die als dielektrische Materialien, pyroelektrische Materialien, piezoelektrische Materialien, ferroelektrische Materialien, magnetische Materialien, ionenleitende Materialien, elektronenleitende Materialien, thermoelektrische Materialien, abriebbeständige Materialien, usw. verwendet werden können.

30

Wenn das Substrat einen Orientierungsgrad von 80 % oder höher aufweist und wenn Vorrichtungen, die als Hochtemperatur-supraleitende Elemente verwendet werden können, unter Verwendung des Substrats ausgebildet werden, zeigen die gebildeten Vorrichtungen besonders hervorragende Eigenschaften. Wenn eine funktionelle Dünnschicht mit anisotropen elektrischen Leiteigenschaften auf dem Substrat ausgebildet wird, sind Vorrichtungen erhältlich, die als anisotrope elektrisch leitende Elemente wirken.

35





Das Keramiksubstrat mit Kristallorientierung dieser Aspekte ist ein polykristallines Substrat, bei dem die einzelnen Körnchen orientiert sind. Der Grad der Lotgering-Orientierung des Substrats ist nicht kleiner als 20 %.

- 5 Daher kann eine funktionelle Dünnschicht auf dem Keramiksubstrat mit Kristallorientierung ausgebildet werden, wobei die Kristallachse der Schicht relativ zu dem Kristallgitter des Substrats orientiert ist. Demgemäß wird die so auf dem Keramiksubstrat mit Kristallorientierung ausgebildete funktionelle Dünnschicht zu dem gleichen Grad orientiert wie das Substrat.

10

- Da das Keramiksubstrat mit Kristallorientierung eine polykristalline Substanz ist, sind darüber hinaus die Produktionskosten für dessen Herstellung geringer als die Produktionskosten für Einkristallsubstrate. Darüber hinaus ist es einfach, mit diesen Aspekten der Erfindung große Substrate herzustellen. Wenn solche großen Substrate  
15 eingesetzt werden, wird folglich auch die Ausbeute bei der Herstellung großer Vorrichtungen erhöht.

20

Die Kristallisationstemperatur, bei welcher die funktionelle Dünnschicht auf dem erfindungsgemäßen Keramiksubstrat mit Kristallorientierung ausgebildet wird, kann niedriger sein als die Temperatur, bei welcher die gleiche Schicht auf einem nicht-orientierten polykristallinen Substrat ausgebildet wird. Daher kann der Orientierungsgrad der auf dem Keramiksubstrat mit Kristallorientierung ausgebildeten Dünnschicht erhöht werden, wodurch das Leistungsvermögen der erhaltenen Vorrichtung verbessert wird.

25

- Wenn darüber hinaus eine funktionelle Dünnschicht auf dem erfindungsgemäßen Keramiksubstrat mit Kristallorientierung zur Herstellung einer Vorrichtung ausgebildet wird, kann der Bereich der festen Lösungen von Schicht und Substrat stark variiert werden. Daher kann das optimale Substrat mit einheitlicher Zusammensetzung und guter Gitterkonformität mit der darauf auszubildenden funktionellen Dünnschicht ausgewählt werden. Mit dem  
30 optimalen Substrat können von jedermann hervorragende Vorrichtungen hergestellt werden.

35

Es ist bevorzugt, dass das Keramiksubstrat mit Kristallorientierung durch Hitzebehandlung vollständig gesintert und verdichtet wird und dass danach dessen Oberfläche durch eine Polierbehandlung geglättet wird, und zwar bevor darauf eine funktionelle Dünnschicht ausgebildet wird.

Wie vorstehend erwähnt, ist es erfindungsgemäß möglich, in einfacher Weise ein preisgünstiges und großes Keramiksubstrat mit Kristallorientierung herzustellen, auf dem eine funktionelle Dünnschicht mit einem hohen Orientierungsgrad ausgebildet werden kann.

- 5 Im siebzehnten Aspekt ist die vorwiegend orientierte Kristallebene des polykristallinen Keramiksubstrats mit Kristallorientierung vorzugsweise die {100}-Ebene der isotropen Verbindung des Perowskittyps, welche das Keramiksubstrat bildet, entsprechend der Form eines pseudo-kubischen Systems.
- 10 Durch die Verwendung des Substrats dieses bevorzugten Typs können Speichervorrichtungen mit vergrößerter Kapazität und verbesserter Ermüdungsbeständigkeit und elektronische Leiterrichtungen mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit erhalten werden.
- 15 Um optische Vorrichtungen zu erzeugen, werden vorzugsweise biaxial orientierte Substrate aus einer isotropen Verbindung des Perowskittyps verwendet. Diese Substrate können durch die Verwendung eines flachen stengelförmigen Wirtsmaterials aus einer Verbindung mit einer  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur hergestellt werden.
- 20 Wie vorstehend erwähnt, ist die in diesen Aspekten auszubildende funktionelle Dünnschicht eine filmartige Substanz, deren Funktionen und Eigenschaften von ihrer Kristallorientierung abhängen. Die Dünnschicht umfasst z.B. dünne Schichten von Substanzen, die als dielektrische Materialien, pyroelektrische Materialien, piezoelektrische Materialien, ferroelektrische Materialien, magnetische Materialien, ionenleitende Materialien,  
25 elektronenleitende Materialien, thermoelektrische Materialien, abriebbeständige Materialien, usw., verwendet werden können.

Das Leistungsvermögen der erfindungsgemäßen Vorrichtung hängt von dem Typ der auf dem Substrat ausgebildeten Dünnschicht ab.

30

Beispiele für die erfindungsgemäße Vorrichtung sind nachstehend erwähnt, wobei die spezifisch angegebenen Verbindungen zur Bildung funktioneller Dünnschichten dienen.

- Durch die Verwendung von  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  und dergleichen können  
35 ferroelektrische nicht-flüchtige Speichervorrichtungen erhalten werden.

Durch die Verwendung von  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$  und  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  und dergleichen können DRAM-Vorrichtungen erhalten werden.

5 Durch die Verwendung von  $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$  und dergleichen können pyroelektrische Sensoren erhalten werden. Durch die Verwendung von halbleitendem  $\text{SrTiO}_3$  und halbleitendem  $\text{BaTiO}_3$  können Transistoren (FET, etc.) erhalten werden.

Durch die Verwendung von  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  und dergleichen können Beschleunigungssensoren erhalten werden.

10

Durch die Verwendung von  $(\text{Ln}, \text{A})\text{MnO}_3$ , wie z.B.  $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , können magnetische Sensoren erhalten werden. Dabei steht Ln für ein Seltenerdelement und A für ein Erdalkalimetallelement.

15 Durch die Verwendung von  $\text{LaLiTi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BaCeO}_3$  und dergleichen können ionenleitende Vorrichtungen (chemische Sensoren, Zellvorrichtungen, usw.) erhalten werden.

Durch die Verwendung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-a}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  und dergleichen können supraleitende Vorrichtungen, wie z.B. SQUID erhalten werden.

20

Durch die Auswahl einer Vielzahl von Verbindungen aus den vorstehend genannten Verbindungen können funktionelle Dünnschichten ausgebildet werden, mit denen verschiedene Vorrichtungen mit vielen Funktionen hergestellt werden können.

25 Die vorstehend erwähnten Vorrichtungen umfassen diejenigen, die funktionelle Dünnschichten auf dem erfindungsgemäßen Keramiksubstrat mit Kristallorientierung aufweisen, und andere Vorrichtungen mit z.B. darauf ausgebildeten Elektroden oder Verdrahtungsstrukturen.

30 Wenn z.B. isolierende Keramiksubstrate mit Kristallorientierung in elektrisch leitende Keramiksubstrate für die gewünschten Vorrichtungen umgewandelt werden sollen, ist es bevorzugt, dass filmartige Elektroden, die  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_3$ ,  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ , Nb-dotiertes  $\text{SrTiO}_3$  oder dergleichen umfassen, epitaxial auf dem erfindungsgemäßen Keramiksubstrat mit Kristallorientierung gezüchtet werden.

35

In der vorliegenden Erfindung, bei der eine funktionelle Dünnschicht auf dem polykristallinen Keramiksustrat mit Kristallorientierung ausgebildet ist und bei welcher der Grad der Lotgering-Orientierung des Keramiksustrats mit Kristallorientierung nicht kleiner als 20 % ist, wird die funktionelle Dünnschicht der Orientierung des Keramiksustrats mit Kristallorientierung folgen. Mit anderen Worten ist die auf dem Substrat ausgebildete funktionelle Dünnschicht entsprechend dem Substrat orientiert. Daher hat die erfindungsgemäße Vorrichtung, die eine derartige, auf dem Substrat ausgebildete funktionelle Dünnschicht umfasst, die hervorragenden orientierungsabhängigen Eigenschaften der Schicht.

Da das erfindungsgemäße Keramiksustrat mit Kristallorientierung polykristallin ist, sind die Kosten für dessen Herstellung niedriger als für die Herstellung eines einkristallinen Substrats. Darüber hinaus ist es einfach, das erfindungsgemäße Substrat mit einer großen Oberfläche herzustellen. Daher können erfindungsgemäß große Vorrichtungen hergestellt werden.

Wie vorstehend erwähnt kann erfindungsgemäß eine funktionelle Dünnschicht mit einem hohen Orientierungsgrad auf dem Substrat ausgebildet werden. Folglich können erfindungsgemäß in einfacher Weise billige und große Vorrichtungen hergestellt werden.

Nachstehend wird die vorliegende Erfindung detaillierter unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben.

Fig. 1 ist ein Bild (x1500), das mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) aufgenommen worden ist und die Kornstruktur des in Beispiel 1 verwendeten Wirtsmaterials zeigt.

Fig. 2 ist ein Röntgenbeugungsmuster einer erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung, die in Beispiel 1 erhalten worden ist.

Fig. 3 ist ein Röntgenbeugungsmuster der nicht-orientierten Pulverprobe als Vergleichsprobe, die in Beispiel 1 hergestellt worden ist.

Fig. 4 ist ein Röntgenbeugungsmuster einer erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung, die in Beispiel 2 erhalten worden ist.

Fig. 5 ist eine Graphik, welche die für das Walzenpressen in Beispiel 3 verwendeten Doppelwalzen zeigt.

Fig. 6 ist ein Röntgenbeugungsmuster einer erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung, die in Beispiel 4 erhalten worden ist.

Fig. 7 ist ein Röntgenbeugungsmuster einer erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung, die in Beispiel 5 erhalten worden ist.

Fig. 8A ist eine Graphik, welche die in Beispiel 9 erhaltene Keramikprobe mit Kristallorientierung und Perowskitstruktur zeigt, wobei die Probe relativ zu ihrer {110}-Ebene orientiert ist.

Fig. 8B ist eine Graphik, welche die in Beispiel 9 erhaltene Keramikprobe mit Kristallorientierung und Perowskitstruktur zeigt, wobei die Probe biaxial orientiert ist.

Fig. 9A ist eine Graphik, welche das flockenartige morphologisch anisotrope Korn zeigt, welches das in Beispiel 9 verwendete Wirtsmaterial bildet.

Fig. 9B ist eine Graphik, welche das flache, stengelartige morphologisch anisotrope Korn zeigt, welches das in Beispiel 9 verwendete Wirtsmaterial bildet, wobei das Korn in Richtung seiner [100]-Achse verlängert ist dessen {010}-Ebene erweitert ist.

Fig. 10 ist ein SEM-Bild (x 8000) des in Beispiel 9 verwendeten Wirtsmaterials.

Fig. 11 zeigt ein Röntgenbeugungsmuster einer in Beispiel 9 erhaltenen erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung und ein Röntgenbeugungsmuster einer in Beispiel 9 als Vergleichsprobe hergestellten nicht-orientierten polykristallinen Keramikprobe, wobei die beiden Proben die gleiche Zusammensetzung aufweisen.

Fig. 12A ist eine Graphik, welche die Struktur des in Beispiel 9 verwendeten  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  zeigt.

Fig. 12B ist eine gebräuchliche graphische Ansicht, welche die {010}-Ebene der  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur und die {110}-Ebene der Perowskitstruktur zeigt, die beide in Beispiel 9 verwendet werden.

Fig. 12C ist eine Graphik, welche die in Beispiel 9 verwendete Perowskitstruktur zeigt.

Fig. 13 zeigt ein Röntgenbeugungsmuster einer erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung, die in Beispiel 18 erhalten worden ist.

5

Fig. 14 zeigt ein Röntgenbeugungsmuster der nicht-orientierten, polykristallinen Oxidkeramikprobe als Vergleichsprobe, die in Beispiel 18 hergestellt worden ist.

10

Fig. 15 zeigt ein Röntgenbeugungsmuster der erfindungsgemäßen oberflächenpolierten Keramikprobe mit Kristallorientierung, die in Beispiel 18 erhalten worden ist.

#### Beispiel 1:

15

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer Probe der erfindungsgemäßen Keramik mit Kristallorientierung. Dabei wird auf die Fig. 1 bis 3 Bezug genommen.

20

Die hier erzeugte Keramikprobe mit Kristallorientierung wies einen Grad der Lotgering-Orientierung von nicht weniger als 10 % auf, wobei sie eine isotrope Perowskitstruktur aufwies und ein Bi-enthaltendes Oxid umfasste.

Das Verfahren zur Herstellung der Keramikprobe mit Kristallorientierung dieses Beispiels wird nachstehend beschrieben.

25

In diesem Beispiel wurde Bismuthtitanat ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) als Wirtsmaterial verwendet. Ein Gemisch von drei Substanzen,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , die in einem Molverhältnis von Bi/Na/Ti von 1/1/2 gemischt worden sind, wurde als Ausgangsmaterial für das Gastmaterial verwendet.

30

Das aus dem Ausgangsmaterial erzeugte Gastmaterial war Bismuthnatriumtitanat ( $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ).

35

Bismuthoxid- und Titanoxidpulver wurden mit Natriumchlorid- und Kaliumchloridpulvern gemischt und das erhaltene Gemisch wurde bei 1050°C erhitzt, um ein Pulver aus flachen stengelförmigen Körnchen von Bismuthtitanat zu erhalten, das in Fig. 1 gezeigt ist. Dieses ist das hier verwendete Wirtsmaterial.

Fig. 1 ist ein Bild, das mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) aufgenommen worden ist.

Das Wirtsmaterial und das Ausgangsmaterial des Gastmaterials wurden in einem Verhältnis von 1/4 bezogen auf Ti abgewogen, das sich in dem Wirtsmaterial und in dem aus dem Ausgangsmaterial herzustellenden Gastmaterial befindet.

Dann wurden das Wirtsmaterial und das Ausgangsmaterial des Gastmaterials mit einer Kugelmühle in Ethanol gemischt.

Anschließend wurde das erhaltene Gemisch zu einem Pulver getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde mit einer uniaxialen Formpressmaschine geformt, wobei eine geformte Grünkörperscheibe erhalten wurde. In dem so erhaltenen Grünkörper war das Wirtsmaterial orientiert. Danach wurde die Grünkörperscheibe weiter kaltisostatisch gepresst.

Als nächstes wurde die Grünkörperscheibe 2 Stunden bei 800°C in einer Sauerstoffatmosphäre und weitere 2 Stunden bei 1100°C erhitzt, um eine Sinterscheibe zu erhalten.

Danach wurde die Oberfläche der Sinterscheibe poliert, um eine Keramikprobe mit Kristallorientierung dieses Beispiels zu erhalten.

Anschließend wurde die polierte Oberfläche der so erhaltenen Keramikprobe mit Kristallorientierung einer Röntgenbeugung unterworfen, wobei das dabei erhaltene Muster in Fig. 2 gezeigt ist. In dieser Figur gibt Per ( ) den Miller-Index der Perowskitphase der Probe gemäß der Form eines pseudo-kubischen Systems wieder. Beispielsweise bedeutet Per (100) den Miller-Index (100) der Perowskitphase.

Zum Vergleich wurde eine Vergleichsprobe aus Bismuthnatriumtitanat hergestellt, welche die gleiche Zusammensetzung wie die vorstehend hergestellte Keramik mit Kristallorientierung hatte, jedoch nicht orientiert war, und diese wurde einer Röntgenbeugung unterworfen. Das entsprechende Muster ist in Fig. 3 gezeigt.

In den Fig. 2 und 3 ist ersichtlich, dass in dem von der Keramikprobe mit Kristallorientierung dieses Beispiels erhaltenen Muster das Verhältnis des Peaks der Beugungsintensität,  $\alpha$ , an der (100)-Ebene und an der (200)-Ebene der Probe zu dem Peak der Beugungsintensität,  $\beta$ ,

an der (110)-Ebene davon, d.h., das Verhältnis  $\alpha/\beta$ , größer ist als das Verhältnis  $\alpha/\beta$  in dem Muster, das von dem nicht-orientierten Bismuthnatriumtitanat der Vergleichsprobe erhalten wird. Die Kristallebenen, auf die hier Bezug genommen wird, werden für die Kristalle des Bismuthnatriumtitanats in Form eines pseudo-kubischen Systems dargestellt.

5

Der Grad der Lotgering-Orientierung der Keramikprobe mit Kristallorientierung dieses Beispiels relativ zu deren {100}-Ebene, betrug 34 %.

10

Diese hier erhaltenen Daten bestätigen, dass die Probe dieses Beispiels eine Keramik mit Kristallorientierung mit einer isotropen Perowskitstruktur und relativ zu deren {100}-Ebene orientiert war.

15

Der Peak in dem Röntgenbeugungsmuster des Wirtsmaterials in der Keramikprobe mit Kristallorientierung unterscheidet sich von dem Peak des Bismuthnatriumtitanats. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Umsetzung des Wirtsmaterials mit dem Gastmaterial zu einer schichtartigen Perowskitverbindung führt, nämlich  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

Beispiel 2:

20

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer Keramikprobe mit Kristallorientierung, die Bismuthnatriumtitanat umfasst, wobei ein Rakelverfahren verwendet wird.

25

In dem Verfahren dieses Beispiels wurde Bismuthnatriumtitanat ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) als Wirtsmaterial verwendet. Ein Gemisch von drei Substanzen,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , die in einem Molverhältnis von Bi/Na/Ti von 1/1/2 gemischt worden sind, wurde als Ausgangsmaterial für das Gastmaterial verwendet.

30

Das aus dem Ausgangsmaterial erzeugte Gastmaterial war Bismuthnatriumtitanat ( $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ).

Das Wirtsmaterial und das Ausgangsmaterial des Gastmaterials wurden in einem Verhältnis von 1/4 bezogen auf Ti abgewogen, das sich in dem Wirtsmaterial und in dem aus dem Ausgangsmaterial herzustellenden Gastmaterial befindet.

35



Dann wurden dem Wirtsmaterial und dem Ausgangsmaterial des Gastmaterials Ethanol und Toluol zugesetzt und in einer Kugelmühle gemischt. Dann wurden dem Gemisch ein Polyvinylbutyral-Bindemittel und ein Dibutylphthalat-Plastifizierungsmittel zugesetzt. Nach weiterem Mischen wurde eine einheitliche Aufschlämmung erhalten.

5

Die erhaltene Aufschlämmung wurde unter Verwendung einer Rakelvorrichtung bandgeformt, um einen Grünstreifen zu erhalten. Nach dem Trocknen hatte der Grünstreifen eine Dicke von etwa 0,1 mm.

- 10 Als nächstes wurde der Grünstreifen 12 Stunden in Luft bis auf 600°C erhitzt und 2 Stunden bei 600°C gehalten. Danach wurde der Grünstreifen weitere 2 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bei 1100°C erhitzt, um den Keramikstreifen mit Kristallorientierung dieses Beispiels zu erhalten.

- 15 Die Oberfläche der Probe wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 einer Röntgenbeugung unterworfen, wobei das in Fig. 4 gezeigte Muster erhalten wurde.

Aus dieser Zeichnung ist ersichtlich, dass die von der Keramikstreifenprobe mit Kristallorientierung dieses Beispiels erhaltenen Peaks in dem Röntgenbeugungsmuster an der (100)-Ebene und der (200)-Ebene sehr viel größer sind, als diejenigen, die von dem nicht-orientierten Bismuthnatriumtitanat in Beispiel 1 erhalten worden sind, wie es in Fig. 3 gezeigt ist.

- 25 Der Grad der Kristallorientierung der Probe dieses Beispiels (Probe 2) betrug relativ zu der {100}-Ebene 66 %.

### Beispiel 3:

30 Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer erfindungsgemäßen Keramik mit Kristallorientierung und der erhaltenen Keramikprobe mit Kristallorientierung unter Bezugnahme auf Fig. 5.

Das Herstellungsverfahren dieses Beispiels umfasst die Herstellung eines morphologisch anisotropen partikulären Wirtsmaterials mit schichtartiger Perowskitstruktur und auch eines  
35 Ausgangsmaterials, aus dem sich ein Gastmaterial mit isotroper Perowskitstruktur bilden kann.

Zusätzlich zu dem vorstehenden wird hier ferner ein Additiv hergestellt, welches das Wirtsmaterial in das hier verwendete Gastmaterial oder in ein beliebiges anderes Gastmaterial umwandeln kann, das eine isotrope Perowskitstruktur aufweist, jedoch von dem hier verwendeten Gastmaterial verschieden ist. Als nächstes werden das Wirtsmaterial,  
5 das Gastmaterial und das Additiv gemischt, walzengepresst und danach unter Hitzeeinwirkung gesintert.

In diesem Beispiel wurde Bismuthtitanat ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) als Wirtsmaterial verwendet. Ein Gemisch aus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurde als Ausgangsmaterial für das Gastmaterial  
10 verwendet.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurden als Additiv verwendet.

Das aus dem Ausgangsmaterial erzeugte Gastmaterial war Bismuthnatriumtitanat ( $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ). Das Wirtsmaterial, Bismuthtitanat, wurde wie in Beispiel 1 hergestellt.

15 Das Wirtsmaterial, das Ausgangsmaterial des Gastmaterials und das Additiv wurden unter Bildung eines Gemisches gemischt, wobei das Molverhältnis der abgewogenen Substanzen  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$  4/7/15/48 betrug. Dieses Verhältnis entspricht einem Atomverhältnis von Bi/Na/Ti von 1/1/2, welches mit dem Atomverhältnis der Elemente übereinstimmt, die das Gastmaterial bilden.

20

Dem erhaltenen Gemisch wurden Ethanol und Toluol zugesetzt und das Gemisch wurde in einer Kugelmühle gemischt. Dann wurden dem Gemisch ein Polyvinylbutyral-Bindemittel und ein Dibutylphthalat-Plastifizierungsmittel zugesetzt und es wurde weiter gemischt. Die  
erhaltene einheitliche Aufschlämmung wurde unter Verwendung einer Rakelvorrichtung  
25 bandgeformt, um Grünstreifen zu erhalten.

Dann wurden 5 dieser Streifen 10 min bei einem Druck von  $100 \text{ kg/cm}^2$  bei  $80^\circ\text{C}$  laminiert. Das erhaltene Laminat wurde dadurch walzengepresst, dass es durch Doppelwalzen 20 geführt wurde, deren Abstand voneinander nach und nach verringert wurde, wie es in Fig. 5  
30 gezeigt ist. Nach dem Walzenpressen wurde ein walzengepresster Primärstreifen 11 erhalten, dessen Dicke 50 % des ursprünglichen, nicht walzengepressten Laminats 10 betrug.

Vier dieser walzengepressten Primärstreifen wurden unter den vorstehenden Bedingungen  
35 laminiert, wobei ein Laminat erhalten wurde. Dieses wurde während 12 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bis  $600^\circ\text{C}$  erhitzt und 2 Stunden bei  $600^\circ\text{C}$  gehalten, wodurch das

Laminat entwachst und das Gastmaterial in-situ synthetisiert wurde. Das entwachste Laminat wurde 10 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bei 1100°C erhitzt, um eine erfindungsgemäße Keramikprobe mit Kristallorientierung zu erhalten.

- 5 Die gesinterte Keramikprobe mit Kristallorientierung wurde einer Röntgenbeugung auf der Oberfläche unterworfen, wobei ein Muster ohne Bismuth titanat-Peak, jedoch mit einem Peak für die isotrope  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Einzelphase mit Perowskitstruktur erhalten wurde.

- 10 Der Grad der Kristallorientierung dieser Sinterprobe relativ zu ihrer {100}-Ebene betrug 80 % in ihrer Oberfläche und 64 % in ihrem Inneren. Die Dichte dieser Sinterprobe betrug 80 % der theoretischen Dichte.

- 15 Andererseits wurde das entwachste Laminat direkt 2 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bei 1100°C gesintert. Die Sinterprobe wurde einer Röntgenbeugung unterworfen, die ein Muster ohne Bismuth titanat-Peak, jedoch mit einem Peak für die isotrope  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Einzelphase mit Perowskitstruktur ergab. Der Grad der Kristallorientierung dieser Sinterprobe relativ zu ihrer {100}-Ebene betrug 23 % in ihrer Oberfläche und 16 % in ihrem Inneren.

- 20 Dieses Beispiel zeigte, dass das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren Keramiken mit Kristallorientierung mit einem hohen Orientierungsgrad ergibt.

#### Beispiel 4:

- 25 In diesem Beispiel wurde das in Beispiel 3 erhaltene Endlaminat weiter walzengespresst, wobei ein walzengespresster Sekundärstreifen erhalten wurde, der dann gesintert wurde, um eine Keramikprobe mit Kristallorientierung zu erhalten.

- 30 Dabei wurde das Laminat mit den gleichen Doppelwalzen walzengespresst, wie sie zur Herstellung des walzengespressten Primärstreifens verwendet wurden, wobei das Laminat eine Dicke von der Hälfte seiner ursprünglichen Dicke aufwies.

- 35 Als nächstes wurde der walzengespresste Sekundärstreifen 12 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bis 600°C erhitzt, anschließend 2 Stunden bei 600°C und danach 10 Stunden bei 1100°C gehalten, um eine Keramikprobe mit Kristallorientierung zu erhalten.

Die erhaltene gesinterte Keramikprobe mit Kristallorientierung wurde einer Röntgenbeugung auf der Oberfläche unterworfen, wobei ein Muster ohne Bismuth titanat-Peak, jedoch mit einem Peak für die isotrope  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Einzelphase mit Perowskitstruktur erhalten wurde, wie es in Fig. 6 gezeigt ist.

5

Der Grad der Kristallorientierung dieser Keramikprobe relativ zu ihrer {100}-Ebene betrug 80 % in ihrer Oberfläche und 69 % in ihrem Inneren.

10 Dieses Beispiel zeigte, dass das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren Keramiken mit Kristallorientierung mit einem hohen Orientierungsgrad ergibt.

Beispiel 5:

15 Das in Beispiel 3 erhaltene entwachste Verbundlaminat wurde mit einem kaltisostatischen Druck von  $3000 \text{ kg/cm}^2$  komprimiert, wobei dessen Dichte um etwa 25 % erhöht wurde. Das komprimierte Laminat wurde 10 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bei  $1100^\circ\text{C}$  oder  $1150^\circ\text{C}$  erhitzt, um erfindungsgemäße Keramikproben mit Kristallorientierung herzustellen.

20 Diese Keramikproben mit Kristallorientierung wurden an der Oberfläche einer Röntgenbeugung unterworfen. Das bei der Röntgenbeugung der bei  $1150^\circ\text{C}$  gesinterten Probe erhaltene Muster ist in Fig. 7 gezeigt. Die Muster für diese Proben hatten keinen Peak für Bismuth titanat (vgl. Fig. 7), jedoch einen Peak für die isotrope  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Einzelphase mit Perowskitstruktur.

25 Der Grad der Kristallorientierung dieser Keramikproben mit Kristallorientierung relativ zu ihrer {100}-Ebene betrug 56 % (bei  $1100^\circ\text{C}$  gesintert) und 80 % (bei  $1150^\circ\text{C}$  gesintert) in ihrem Inneren. Die gemessene Dichte der Sinterproben betrug 90 % (bei  $1100^\circ\text{C}$  gesintert) und 96 % (bei  $1150^\circ\text{C}$  gesintert) ihrer theoretischen Dichte.

30 Beispiel 6:

Eine Keramikprobe mit Kristallorientierung wurde wie in Beispiel 5 hergestellt, jedoch wurden die Ausgangsmaterialien  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  so eingesetzt, dass eine  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ -Zusammensetzung erhalten wurde und dass das Sintern 10 Stunden  
35 bei  $1150^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde.

Die erhaltene Keramikprobe mit Kristallorientierung wurde einer Röntgenbeugung unterworfen, die ein Muster ergab, das einen Peak lediglich für das isotrope  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$  mit Perowskitstruktur aufwies. Der Grad der Kristallorientierung dieser Probe relativ zu ihrer {100}-Ebene betrug 70 % in ihrem Inneren. Die gemessene Dichte der Sinterprobe betrug 96 % ihrer theoretischen Dichte.

#### Beispiel 7:

Eine Keramikprobe mit Kristallorientierung wurde wie in Beispiel 6 hergestellt, jedoch wurden die Ausgangsmaterialien  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  und  $\text{K}_2\text{TiO}_3$  so eingesetzt, dass eine  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ -Zusammensetzung erhalten wurde.

Die erhaltene Keramikprobe mit Kristallorientierung wurde einer Röntgenbeugung unterworfen, die ein Muster ergab, das einen Peak lediglich für das isotrope  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$  mit Perowskitstruktur aufwies. Der Grad der Kristallorientierung dieser Probe relativ zu ihrer {100}-Ebene betrug 58 % in ihrem Inneren. Die gemessene Dichte der Sinterprobe betrug 92 % ihrer theoretischen Dichte.

#### Beispiel 8:

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung, bei der ein Gastmaterial mit Perowskitstruktur oder ein Material verwendet wurde, welches das Gastmaterial durch eine Reaktion erzeugen kann.

Dabei wurden Impfkristalle einer ferroelektrischen Substanz mit einer Kristallstruktur, die einer Magnetoplumbitstruktur entspricht, als Wirtsmaterial verwendet und mindestens ein Teil des Gastmaterials wurde epitaxial auf der Oberfläche des Wirtsmaterials gezüchtet oder umgeordnet.

Während des Wachstums oder der Umordnung wurde mindestens ein Teil der Kristallebene oder -achse des Gastmaterials entsprechend der Orientierung der Kristallebene oder -achse des Wirtsmaterials orientiert. Auf diese Weise wurde eine Keramikprobe mit Kristallorientierung hergestellt.

Die hergestellte Keramikprobe mit Kristallorientierung lag in Form einer einzelnen Phase des Gastmaterials vor. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine Substanz, die das

Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann, das nachstehend beschrieben wird, dem System zur Herstellung der Keramik zugesetzt worden ist.

5 Für das epitaxiale Wachstum des Gastmaterials auf dem Wirtsmaterial hatte die c-Ebene des Wirtsmaterials mit Magnetoplumbitstruktur eine Gitterkonformität zu der {111}-Ebene des Gastmaterials mit Perowskitstruktur.

Das Herstellungsverfahren dieses Beispiels wird nachstehend beschrieben.

10 In diesem Beispiel wurde  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  als Wirtsmaterial und ein gemischtes Pulver aus  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wurde als Material zur Herstellung des  $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (BFN)-Gastmaterials durch Umsetzung verwendet.

15 Das Wirtsmaterial und das Additiv wurden in einem Molverhältnis von Wirtsmaterial/ $\text{BaCO}_3$ / $\text{Nb}_2\text{O}_5$  von 1/23/6 abgewogen, um schließlich durch Umsetzung eine BFN-Einzelphase zu erhalten, und diese wurden in einer Kugelmühle oder dergleichen naß oder trocken gemischt, um ein Pulvergemisch herzustellen. Dies ist der "Mischschritt".

20 Anschließend wurde das Pulvergemisch unter uniaxialem Druck in einem Magnetfeld von 10 bis 15 MGOe in der Pressrichtung komprimiert (dies ist das sogenannte Formen mit vertikalem Magnetfeld), um eine scheibenförmige Probe zu erhalten. Dies ist der "Formgebungsschritt".

25 Die scheibenförmige Probe wurde in einem elektrischen Ofen 0,5 bis 2 Stunden bei 1000 bis 1200°C erhitzt, wobei das  $\text{BaCO}_3$ -Ausgangsmaterial zersetzt wurde ( $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$ ), um einen vorgesinterten Körper herzustellen, bei dem sich das Gastmaterial zum Teil auf der Oberfläche des Wirtsmaterials befindet.

30 Wenn der vorgesinterte Körper bei diesem Schritt eine zu starke Ausdehnung erfuhr, wurde er einem kaltisostatischen Druck (CIP) unterworfen, um dabei dessen Dichte zu erhöhen.

Dies ist die erste Hälfte des Schritts des Erhitzens.

35 Der vorgesinterte Körper wurde erneut in einem elektrischen Ofen 1 bis 24 Stunden bei 1200 bis 1400°C erhitzt, um die Umsetzung zu vervollständigen. Folglich wurde ein Sinterkörper mit einer BFN-Einzelphase erhalten.

Dies ist die zweite Hälfte des Schritts des Erhitzens.

Der mit dem vorstehend erläuterten Verfahren erhaltene Sinterkörper wurde einer Röntgenbeugung unterworfen, mit der die Kristallorientierung der Probe bewertet wurde.

- 5 Das Muster der Röntgenbeugung der Probe auf deren Oberfläche, die sich senkrecht zu dem während des Formgebungsschritts ausgeübten Drucks befindet (d.h., die Oberfläche der Probe, die senkrecht zur Richtung des Magnetfelds liegt), ergab einen höheren Peak für die {111}-Ebene als der Peak für die gleiche Ebene in dem Röntgenbeugungsmuster eines gewöhnlichen BFN-Pulvers. Dies bestätigt, dass die hier erhaltene Probe relativ zur {111}-
- 10 Ebene ihrer Perowskitstruktur orientiert war. Der gemessene Orientierungsgrad der Probe war nicht kleiner als 10 % gemäß dem Lotgering-Verfahren.

- Zu Vergleichszwecken wurden Pulver aus  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  abgewogen und in einem Molverhältnis von 4/1/1 gemischt, ohne das Wirtsmaterial zu verwenden, und wie
- 15 vorstehend geformt und erhitzt. Bei dem in diesem Vergleichsbeispiel erhaltenen Sinterkörper konnte jedoch keine Kristallorientierung festgestellt werden.

- Dieses Beispiel zeigt, dass Keramiken mit Kristallorientierung aus Verbindungen mit Perowskitstruktur mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren einfach und
- 20 kostengünstig erhalten werden können, ohne dass die teuren und ineffizienten Techniken zur Züchtung von Einkristallen notwendig sind.

Beispiel 9:

- 25 Dieses Beispiel soll die Herstellung einer erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung erläutern, wobei auf die Fig. 8 bis 12 Bezug genommen wird. Die Eigenschaften der hier hergestellten Probe wurden mit den Eigenschaften einer ebenfalls hier zu Vergleichszwecken hergestellten Vergleichsprobe verglichen.

- 30 Die in diesem Beispiel hergestellte Keramikprobe mit Kristallorientierung umfasst mindestens teilweise ein Gastmaterial mit Perowskitstruktur, wobei mindestens ein Teil des Gastmaterials relativ zu der {110}-Ebene der Perowskitstruktur in Form eines pseudo-kubischen Systems orientiert ist, wie es in Fig. 8A gezeigt ist.

- 35 Das Gastmaterial ist  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\{(\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55})_{0,7}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,3}\}\text{O}_3$ .

Die Keramikprobe mit Kristallorientierung dieses Beispiels hat eine  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur und wird aus einem Gemisch hergestellt, das ein Wirtsmaterial mit morphologisch anisotropen Körnchen, die jeweils eine erweiterte {010}-Ebene aufweisen (vgl. Fig. 9A und 9B), und ein Additiv umfasst, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann.

5

In diesem Beispiel wird das Gemisch zu einem Formkörper geformt, bei dem mindestens ein Teil des Wirtsmaterials relativ zu der {010}-Ebene orientiert ist. Danach wird der Formkörper erhitzt, wodurch mindestens ein Teil des Gastmaterials relativ zu der Kristallebene oder -achse entsprechend der Orientierung des Wirtsmaterials orientiert ist.

10

Das hier verwendete Additiv ist ein Pulvergemisch aus  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{NiO}$ .

Das hier verwendete Wirtsmaterial ist  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

15

Nachstehend wird das Herstellungsverfahren dieses Beispiels detailliert erläutert.

Zunächst wurde das  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Wirtsmaterial auf die folgende Weise hergestellt.

20

Die Ausgangsmaterialien  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wurden in einem Verhältnis von Sr/Nb von 1/1 gemischt, wobei ein gemischtes Pulver erhalten wurde. Diesem wurde die gleiche Gewichtsmenge eines gemischten Pulvers aus  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  zugesetzt (Molverhältnis 1/1). Das erhaltene Gemisch wurde in einen Platinbehälter eingebracht und 8 Stunden bei  $1200^\circ\text{C}$  erhitzt.

25

Nach der Hitzebehandlung wurden  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  von dem Mischpulver in dem Behälter entfernt. Dabei wurde das gewünschte Wirtsmaterial aus flachen stengelförmigen, morphologisch anisotropen  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Körnchen mit einer großen Achse von 2 bis  $20\text{ }\mu\text{m}$ , einer kleinen Achse von  $0,5$  bis  $2\text{ }\mu\text{m}$  und einer Dicke von etwa  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  erhalten. Die Körnchen des Wirtsmaterials haben die in Fig. 9B gezeigte Kristallorientierung.

30

Das SEM-Bild des Wirtsmaterials ist in Fig. 10 gezeigt.

35

Das in diesem Beispiel verwendete Wirtsmaterial ist aus flachen stengelförmigen, morphologisch anisotropen Körnchen aufgebaut. Anstelle des Wirtsmaterials dieses Typs kann hier auch ein Wirtsmaterial verwendet werden, das aus flockenartigen morphologisch anisotropen Körnchen gemäß Fig. 9A zusammengesetzt ist.



Dann werden das Wirtsmaterial und das Additiv, das Pulver von  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{NiO}$  umfasst, in einem vorbestimmten Molverhältnis abgewogen, so dass das Keramikendprodukt mit Kristallorientierung, das hier erhalten werden soll, in Form einer einzelnen Phase der Verbindung des Gastmaterials vorliegt.

5

Die Zusammensetzung des Gastmaterials ist  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\{(\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55})_{0,7}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,3}\}\text{O}_3$ . In diesem Beispiel wurden das Wirtsmaterial und das Additiv derart gemischt, dass das Sr und Nb der Zusammensetzung des Gastmaterials ausschließlich von dem gesamten Wirtsmaterial stammen konnte, oder dass das B-Stellenverhältnis  $\text{Nb}/(\text{Zr} + \text{Ti} + \text{Ni} + \text{Nb})$  in der Zusammensetzung des Gastmaterials einen Wert von 20 % aufweisen konnte (dies entspricht nahezu dem Volumenverhältnis der Bestandteile).

10

100 g des Pulvergemischs aus Wirtsmaterial und Additiv wurden  $60 \text{ cm}^3$  einer Mischlösung aus Toluol und Ethanol ( $\text{Toluol}/\text{Ethanol} = 3/2$ , bezogen auf das Volumen) zugesetzt und es wurde 24 Stunden in einer Kugelmühle gemischt. Dann wurden dem Gemisch jeweils 3 g eines Plastifizierungsmittels und eines Bindermittels zugesetzt (bezogen auf 100 g des Pulvergemischs) und es wurde eine weitere Stunde in einer Kugelmühle gemahlen, wobei ein Aufschlämmungsgemisch erhalten wurde.

15

Als nächstes wurde die Aufschlämmung unter Verwendung einer Rakelvorrichtung bandgeformt, um ein Flächengebilde herzustellen, das anschließend getrocknet wurde. Eine Vielzahl von Streifen, die aus dem Flächengebilde ausgeschnitten worden sind, wurde unter Druck laminiert und das erhaltene Laminat wurde walzengepresst, um einen Grünstreifen herzustellen, der eine Größe von  $20 \times 20 \text{ mm}$  und eine Dicke von 1 mm aufwies.

20

Der Orientierungsgrad des Wirtsmaterials in diesem Grünstreifen wurde mit Röntgenbeugung gemessen und betrug etwa 70 % relativ zu der  $\{010\}$ -Ebene der  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur des Wirtsmaterials.

25

Dann wurde der Grünstreifen 2 Stunden bei  $600^\circ\text{C}$  entwachst und danach 2 min mit einem kalisostatischen Druck von 300 MPa komprimiert, um dessen Dichte zu erhöhen.

30

Anschließend wurde dieser Grünstreifen in ein Pulver eingebettet, das die gleiche Zusammensetzung wie der Streifen hatte und 10 Stunden bei  $1300^\circ\text{C}$  in einem geschlossenen MgO-Behälter erhitzt.

35

Der durch das vorstehende Verfahren erhaltene Sinterkörper wies eine einzelne Phase mit Perowskitstruktur auf und dessen relative Dichte (gemessene Dichte/theoretische Dichte) betrug 95 %.

- 5 Das Röntgenbeugungsmuster des Sinterkörpers ist in Fig. 11 gezeigt, wobei für die (110)- und (220)-Ebenen der Perowskitstruktur höhere Peaks erhalten wurden als für deren andere Ebenen.

- 10 Der Orientierungsgrad des Sinterkörpers, der mit dem Lotgering-Verfahren gemessen wurde, betrug 58 % relativ zu der {110}-Ebene.

Andererseits wurde eine Vergleichskeramikprobe mit Perowskitstruktur gemäß einem herkömmlichen Festphasenverfahren hergestellt. Dies wird nachstehend beschrieben.

- 15 Pulver von  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wurden abgewogen und gemischt, um schließlich die Zusammensetzung des vorstehend genannten Gastmaterials,  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\{(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})_{0.7}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}\}\text{O}_3$ , zu erhalten.

- 20 Das Pulvergemisch wurde 5 Stunden bei  $800^\circ\text{C}$  vorgesintert und anschließend in einer Kugelmühle 24 Stunden gemischt, um ein vorgesintertes Pulver herzustellen.

Dann wurde das vorgesinterte Pulver bei einem uniaxialen Druck von 40 MPa und dann bei einem kaltisostatischen Druck von 300 MPa 2 min geformt, um einen Formkörper herzustellen.

25

Anschließend wurde der Formkörper in einem geschlossenen  $\text{MgO}$ -Behälter in ein Pulver eingebettet, das die gleiche Zusammensetzung wie der Formkörper hatte, und 2 Stunden bei  $1200^\circ\text{C}$  erhitzt, um einen Sinterkörper herzustellen.

- 30 Dieser Sinterkörper wies eine einzelne Phase mit Perowskitstruktur auf und dessen relative Dichte betrug 97 %.

- 35 Wie es in Fig. 11 ersichtlich ist, unterschied sich das Röntgenbeugungsmuster dieses Sinterkörpers nicht signifikant von dem einer gewöhnlichen Verbindung mit Perowskitstruktur. Dies weist darauf hin, dass der Sinterkörper nicht orientiert war.

Dieses Beispiel bestätigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren Keramiken mit Kristallorientierung hergestellt werden können.

5 Dieses Beispiel belegt die Vorteile der vorliegenden Erfindung, die nachstehend dargelegt werden.

In diesem Beispiel hat das verwendete Wirtsmaterial die  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur gemäß Fig. 12A und das verwendete Gastmaterial hat die Perowskitstruktur gemäß Fig. 12C. Die Elementaranordnung in der {010}-Ebene des Wirtsmaterials ist mit derjenigen in der {110}-  
10 Ebene des Gastmaterials identisch, wie es in Fig. 12B gezeigt ist, und die beiden Ebenen weisen eine gute Gitterübereinstimmung auf.

Das Wirtsmaterial und das Gastmaterial können über die Ebenen, die eine derartige gute Gitterübereinstimmung aufweisen, konjugiert sein, um die Grenzflächenenergie dazwischen  
15 zu minimieren.

Daher erzeugt das Additiv, das auf die Oberflächen der Körnchen, die das Wirtsmaterial bilden, aufgebracht worden ist, das Gastmaterial, das epitaxial auf den Oberflächen wächst und das so gewachsene Gastmaterial ist relativ zu seiner {110}-Ebene orientiert.  
20

Bei dem Herstellungsverfahren dieses Beispiels wird das Gemisch, welches das Wirtsmaterial und das Additiv umfasst, unter Verwendung einer Rakelvorrichtung bandgeformt und das Wirtsmaterial in dem resultierenden Streifen ist relativ zu seiner {010}-Ebene orientiert. Der so geformte Streifen wird danach erhitzt, worauf das darin vorliegende  
25 Gastmaterial orientiert wird, wie es in Fig. 8 gezeigt ist. Als Ergebnis dieser Wärmebehandlung wird eine Keramik mit Kristallorientierung erhalten, bei der mindestens ein Teil des Gastmaterials orientiert ist.

In dem Herstellungsverfahren dieses Beispiels war das Wirtsmaterial aus flachen stengelartigen morphologisch anisotropen Körnchen zusammengesetzt, wie es in Fig. 9B  
30 gezeigt ist, um die Keramik mit Kristallorientierung gemäß Fig. 8A zu erhalten.

Wenn dieselben flachen stengelartigen Körnchen verwendet werden und wenn das Gemisch durch eine Kombination von Extrusion und Walzenpressen geformt wird, um einen  
35 Formkörper herzustellen, bei dem nicht nur die {010}-Ebene des Wirtsmaterials orientiert ist, sondern auch die morphologisch anisotropen Körnchen des Wirtsmaterials bezüglich der

Richtung der großen Achse jedes Körnchens vereinheitlicht sind, kann eine Keramik mit Kristallorientierung mit einer biaxial orientierten Perowskitstruktur gemäß Fig. 8B hergestellt werden.

5 Beispiel 10:

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer erfindungsgemäßen Keramik mit Kristallorientierung. Dabei verblieb nur wenig von dem Wirtsmaterial in dem schließlich erhaltenen Keramikprodukt mit Kristallorientierung.

10

Das hier verwendete Wirtsmaterial ist ein Pulver aus plättchenartigen Körnchen von schichtartigem Strontiumtitanat ( $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), das durch Mischen von Pulvern aus Strontiumcarbonat und Titanoxid mit Pulvern aus Natriumchlorid und Kaliumchlorid, gefolgt von dem Erhitzen des erhaltenen Gemischs bei  $1300^\circ\text{C}$  hergestellt wird.

15

Das Ausgangsmaterial des verwendeten Gastmaterials ist ein Gemisch aus  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$ .

Das aus dem Ausgangsmaterial hergestellte Gastmaterial ist  $\text{SrTiO}_3$ .

20 Das schichtartige Strontiumtitanat,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurden so abgewogen, dass ein Molverhältnis von  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{SrCO}_3/\text{TiO}_2$  von 1/1/2 erhalten wurde.

Diese Bestandteile wurden zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle unter Bildung eines Gemisches gemischt. Das Gemisch wurde zu einem Pulver getrocknet.

25

Das so hergestellte Pulver wurde unter uniaxialem Druck und dann unter kaltisostatischem Druck geformt, um einen Grünformkörper herzustellen. Dieser Grünkörper wurde in einer Sauerstoffatmosphäre 2 Stunden bei  $1000^\circ\text{C}$  und dann weitere 2 Stunden bei  $1300^\circ\text{C}$  erhitzt, um einen Sinterkörper herzustellen.

30

Die Oberfläche des Sinterkörpers wurde poliert.

Die polierte Oberfläche der so erhaltenen Probe wurde einer Röntgenbeugung unterworfen. Das erhaltene Muster enthielt keinen Peak für das Wirtsmaterial, jedoch einen Peak für die  $\text{SrTiO}_3$ -Einzelphase.

35

Der gemessene Orientierungsgrad der Probe betrug 10 % relativ zu ihrer {100}-Ebene.

Beispiel 11:

5 Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung von erfindungsgemäßen Keramikproben mit Kristallorientierung. Dabei werden das Wirtsmaterial und andere Materialien zusammen mit einem Additiv gemischt, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann. Es wurden die Proben 11-a bis 11-d und die Vergleichsprobe C11-a erhalten.

10

Ein Pulver aus plättchenartigen Bismuth titanatkörnchen,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , das in Beispiel 1 hergestellt wurde, ein Pulver aus feinen äquialen Körnchen aus Bismuthkaliumnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , das nachstehend erläutert wird, und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Molverhältnis von  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$  von 1/3/1/2,55/0,45/9 abgewogen.

15

Das Molverhältnis der Verbindungen entspricht einem Atomverhältnis von Bi/Na/K/Ti von 1/0,85/0,15/2. Die Umsetzung aller dieser Verbindungen in diesem Verhältnis ergibt die Perowskitverbindung  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ .

20

Insbesondere ist das Pulver aus feinen äquialen Körnchen aus Bismuthkaliumnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , das Gastmaterial,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bilden das Ausgangsmaterial des Gastmaterials, das Pulver aus plättchenartigen Bismuth titanatkörnchen,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ist das Wirtsmaterial und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bilden das Additiv, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann.

25

Die Pulver dieser Materialien wurden zusammen mit zugesetztem Ethanol und Toluol in einer Kugelmühle gemischt. Dann wurden dem Gemisch ein Polyvinylbutyral-Bindemittel und ein Dibutylphthalat-Plastifizierungsmittel zugesetzt. Nach weiterem Mahlen wurde eine einheitliche Aufschlämmung erhalten. Diese Aufschlämmung wurde unter Verwendung einer Rakelvorrückung zu einem Flächengebilde bandgeformt.

30

22 Streifen, die aus dem Flächengebilde ausgeschnitten worden sind, wurden bei Raumtemperatur getrocknet, wobei jeder Streifen eine Dicke von etwa 100  $\mu\text{m}$  aufwies. Die Streifen wurden bei einem Druck von 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  bei 80°C laminiert und das erhaltene

35

Laminat wurde mit Doppelwalzen walzengespresst, um eine Dicke von etwa 1/2 der ursprünglichen Dicke zu erhalten.

Das walzengespresste Laminat wurde dann in einer Sauerstoffatmosphäre 2 Stunden bei 600 oder 700°C erhitzt und entwachst. Dann wurde das Laminat ohne externen Druck in einer Sauerstoffatmosphäre 10 Stunden bei 1150°C gesintert. Auf diese Weise wurden zwei Proben erhalten. Eine davon ist die Probe 11a (bei 600°C erhitzt) und die andere ist die Probe 11-b (bei 700°C erhitzt).

Andererseits wurde das gleiche Laminat in einer Sauerstoffatmosphäre 2 Stunden bei 600 oder 700°C erhitzt und entwachst. Dann wurde das Laminat bei einem kaltisostatischen Druck von 3000 kg/cm<sup>2</sup> bzw. 4000 kg/cm<sup>2</sup> komprimiert. Anschließend wurde das Laminat ohne externen Druck in einer Sauerstoffatmosphäre 10 Stunden bei 1150°C gesintert. Auf diese Weise wurden zwei Proben erhalten. Eine davon ist die Probe 11c (bei einem kaltisostatischen Druck von 3000 kg/cm<sup>2</sup> komprimiert) und die andere ist die Probe 11-d (bei einem kaltisostatischen Druck von 4000 kg/cm<sup>2</sup> komprimiert).

Diese Proben 11-a bis 11-d wurden an ihren Oberflächen einer Röntgenbeugung unterworfen, wobei die von allen diesen Proben erhaltenen Muster Peaks für eine Einzelphase mit Perowskitstruktur aufwiesen.

In diesen Proben ist das Verhältnis des Beugungspeaks  $\alpha$  an der {100}-Ebene und an der {200}-Ebene des Bismuthkaliumnatriumtitanats mit Perowskitstruktur,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , zu dem Beugungspeak  $\beta$  an der {110}-Ebene davon, d.h., das Verhältnis  $\alpha/\beta$ , sehr viel größer als das Verhältnis  $\alpha/\beta$  in dem Muster, das von einem Pulver aus nicht-orientiertem Bismuthkaliumnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , erhalten wird. Die hier erwähnten Kristallebenen werden für den Bismuthkaliumnatriumtitanat-Kristall als pseudo-kubisches System ausgedrückt.

Der Grad der Kristallorientierung dieser Proben 11-a bis 11-d relativ zu ihrer {100}-Ebene war nicht kleiner als 90 %, und zwar gemessen gemäß dem Lotgering-Verfahren.

Als nächstes wurden die Proben 11-a bis 11-d poliert, um ihre Oberfläche abzutragen, und anschließend einer Röntgenbeugung unterworfen. Auf der Basis der erhaltenen Daten war der Grad der Kristallorientierung dieser polierten Oberflächen relativ zu ihrer {100}-Ebene nicht kleiner als 80 %, und zwar gemessen gemäß dem Lotgering-Verfahren.

Von diesen Proben 11-a bis 11-d hatte die Probe 11-c (diese wurde ohne externen Druck gesintert) einen Grad der Oberflächenorientierung von 93 % und eine relative Dichte von 96,0 %. Die Probe 11-c wurde zu einem Pellet mit einer Dicke von 0,5 mm und einem Durchmesser von 11 mm pelletiert und dieses wurde einem Resonanz-Antiresonanztest unterworfen, um dessen piezoelektrischen Eigenschaften zu bestimmen.

In diesem Test wurden die folgenden Daten erhalten:  $K_p$  (planar wirksamer elektromechanischer Kopplungskoeffizient) = 0,404,  $K_t$  (dickenwirksamer elektromechanischer Kopplungskoeffizient) = 0,472,  $d_{31}$  (transversal wirksamer piezoelektrischer d-Koeffizient) = 57,7 pC/N,  $g_{31}$  (transversal wirksamer piezoelektrischer g-Koeffizient) =  $11,4 \times 10^{-3}$  Vm/N.

Die Daten der Probe 11-c wurden mit den Daten einer nicht-orientierten Vergleichsprobe, C11-a verglichen (diese wurde unter den vorstehenden Bedingungen gesintert und deren Daten werden nachstehend erläutert). Dabei wurde gefunden, dass der  $K_p$ -Wert der Probe 11-c um etwa 40 % höher war als der von C11-a und dass die  $d_{31}$ - und  $g_{31}$ -Werte der Probe 11-c um etwa 60 % höher waren als die entsprechenden Werte von C11-a.

Der dielektrische Verlust der Probe 11-c war um etwa 40 % niedriger als derjenige der Vergleichsprobe C11-a.

Dieses Beispiel verdeutlicht somit, dass mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren Keramiken mit Kristallorientierung mit einem hohen Orientierungsgrad hergestellt werden können, die vorwiegend nur aus dem Gastmaterial bestehen, und dass die mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erzeugten Keramiken mit Kristallorientierung hervorragende piezoelektrische und dielektrische Eigenschaften aufweisen. Demgemäß sind die erfindungsgemäßen Keramiken mit Kristallorientierung als piezoelektrische und auch als dielektrische Materialien gut geeignet.

Die Vergleichsprobe C11-a wurde wie folgt hergestellt.

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Atomverhältnis von Bi/Na/K/Ti von 1/0,85/0,15/2 abgewogen und zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemahlen.

Anschließend wurde das erhaltene Gemisch getrocknet und dann 2 Stunden bei 850°C erhitzt, um ein Pulver aus Bismuthkaliumnatriumtitantat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , zu erhalten.

Dieses wurde zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemahlen, die Zirkoniumoxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm enthielt.

Das so erhaltene Pulver aus feinen äquiaxialen Körnchen von Bismuthkaliumnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , wurde bei einem uniaxialen Druck von 200 MPa und dann bei einem kaltsostatischen Druck von 4000 kg/cm<sup>2</sup> komprimiert.

Dann wurde der so geformte Grünkörper in einer Sauerstoffatmosphäre 10 Stunden bei 1150°C ohne externen Druck gesintert. Auf diese Weise wurde die Vergleichsprobe C11-a erhalten.

Die Oberfläche der Vergleichsprobe C11-a wurde poliert und einer Röntgenbeugung unterworfen. Es wurde gefunden, dass die Vergleichsprobe C11-a, obwohl diese eine relative Dichte von 99,2 % aufwies, nicht orientiert war.

Diese nicht orientierte Vergleichsprobe C11-a wurde pelletiert, um ein Pellet mit einer Dicke von 0,5 mm und einem Durchmesser von 11 mm herzustellen und dieses wurde einem Resonanz-Antiresonanztest unterworfen. Es wurden die folgenden Daten erhalten:  $K_p = 0,295$ ,  $K_t = 0,427$ ,  $d_{31} = 36,7$  pC/N,  $g_{31} = 7,0 \times 10^{-3}$  Vm/N.

Aus dem Vorstehenden wird deutlich, dass lediglich das Mischen und Formen der Ausgangsmaterialien nicht zu einer Keramik mit Kristallorientierung führen. Darüber hinaus ist auch verdeutlicht worden, dass die piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften der nicht orientierten Keramikprobe schlechter waren als diejenigen der erfindungsgemäßen Keramikproben mit Kristallorientierung.

Beispiel 12:

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung. Dabei werden das Wirtsmaterial und das Ausgangsmaterial des Gastmaterials mit einem Additiv gemischt, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann.

Ein Pulver aus plättchenartigen Bismuthitanatkörnchen,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , das in Beispiel 1 hergestellt wurde, und  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Molverhältnis von  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{PbO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{TiO}_2$  von 4/30/7/15/33 abgewogen.



Das Molverhältnis der Verbindungen entspricht einem Atomverhältnis von Bi/Pb/Ni/Ti von 2/2/1/3. Die Umsetzung aller dieser Verbindungen in diesem Verhältnis ergibt die Perowskitverbindung  $\text{Pb}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ .

- 5 Insbesondere ist  $\text{Pb}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$  das Gastmaterial und wird als PBNT bezeichnet.

Das Pulver aus plättchenartigen Bismuthtitanatkörnchen  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ist das Wirtsmaterial,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{TiO}_2$  bilden das Ausgangsmaterial des Gastmaterials und  $\text{PbO}$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{TiO}_2$  bilden das Additiv, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln  
10 kann.

Darüber hinaus wurde dem System Mangancarbonat als dielektrischer Durchschlags-  
hemmstoff in einer Menge von 0,0005 mol pro Mol der gewünschten Perowskit-  
Endproduktverbindung zugesetzt.

15

Die Pulver dieser Materialien wurden zusammen mit zugesetztem Ethanol und Toluol in  
einer Kugelmühle gemischt. Dann wurden dem Gemisch ein Polyvinylbutyral-Bindemittel und  
ein Dibutylphthalat-Plastifizierungsmittel zugesetzt. Nach weiterem Mischen wurde eine  
einheitliche Aufschlämmung erhalten. Diese Aufschlämmung wurde unter Verwendung einer  
20 Rakelvorrichtung zu einem Flächengebilde bandgeformt.

20 Streifen, die aus dem Flächengebilde ausgeschnitten worden sind, wurden bei  
Raumtemperatur getrocknet, wobei jeder Streifen eine Dicke von etwa 100  $\mu\text{m}$  aufwies. Die  
Streifen wurden bei einem Druck von 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  bei 80°C laminiert und das erhaltene  
25 Laminat wurde mit Doppelwalzen walzengepresst, um eine Dicke von etwa 1/2 der  
ursprünglichen Dicke zu erhalten.

Das walzengepresste Laminat wurde 2 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bei 600°C  
erhitzt und entwachst. Dann wurde das Laminat in einer Sauerstoffatmosphäre 5 Stunden  
30 bei 1100°C ohne externen Druck gesintert.

Diese gesinterte Probe wurde poliert und dann an ihrer Oberfläche einer Röntgenbeugung  
unterworfen, wobei das Muster Peaks für eine Einzelphase mit tetragonaler  
Perowskitstruktur aufwies.

Insbesondere enthielt das Muster hohe Peaks für die {100}-Ebene und die {001}-Ebene, sowie für die {200}-Ebene und die {002}-Ebene, die alle von der Beugung an der {100}-Ebene gemäß einem pseudo-kubischen System abgeleitet sind. Der Grad der Orientierung der Probe betrug 14 %, und zwar gemessen gemäß dem Lotgering-Verfahren.

5

Dieses Beispiel zeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren Keramiken mit Kristallorientierung hergestellt werden können, die vorwiegend nur aus dem Gastmaterial bestehen.

## 10 Beispiel 13:

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung. Dabei werden das Wirtsmaterial und andere Materialien zusammen mit einem Additiv gemischt, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann. Es wurden die Probe 13 und die Vergleichsprobe C13 erhalten.

Pulver aus Strontiumhydroxid und Titanoxid wurden mit Pulvern aus Natriumchlorid und Kaliumchlorid gemischt und anschließend auf 1200°C erhitzt, um ein Pulver aus plättchenartigen Körnchen aus schichtartigem Strontiumtitanat,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  zu erhalten.

Andererseits wurden Pulver aus Strontiumcarbonat und Titanoxid in einem Verhältnis von Sr/Ti von 1/1 abgewogen und zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemischt. Nach dem Trocknen wurde das erhaltene Pulvergemisch 2 Stunden bei 1200°C erhitzt, um ein Pulver aus Strontiumtitanat,  $\text{SrTiO}_3$  zu erhalten. Dieses wurde zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemahlen, die Zirkoniumoxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm enthielt.

Das Pulver aus plättchenartigen Körnchen aus schichtartigem Strontiumtitanat,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , das Pulver aus feinen Körnchen von Strontiumtitanat,  $\text{SrTiO}_3$ , und  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Molverhältnis von  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{SrTiO}_3/\text{SrCO}_3/\text{TiO}_2$  von 1/6/1/2 abgewogen.

Die so abgewogenen pulverförmigen Materialien wurden zusammen mit zugesetztem Ethanol und Toluol 20 Stunden in einer Kugelmühle gemischt. Dann wurden dem Gemisch ein Polyvinylbutyral-Bindemittel und ein Dibutylphthalat-Plastifizierungsmittel zugesetzt. Nach

weiterem Mischen wurde eine einheitliche Aufschlammung erhalten. Diese Aufschlammung wurde unter Verwendung einer Rakelvorrichtung zu einem Flächengebilde bandgeformt.

20 Streifen, die aus dem Flächengebilde ausgeschnitten worden sind, wurden bei  
5 Raumtemperatur getrocknet, wobei jeder Streifen eine Dicke von etwa 100  $\mu\text{m}$  aufwies. Die Streifen wurden bei einem Druck von 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  bei 80°C laminiert und das erhaltene Laminat wurde mit Doppelwalzen walzengepresst, um eine Dicke von etwa 1/2 der ursprünglichen Dicke zu erhalten.

10 Das walzengepresste Laminat wurde dann in einer Sauerstoffatmosphäre 2 Stunden bei 600°C erhitzt und entwachst. Dann wurde das Laminat bei einem kaltisostatischen Druck von 3000  $\text{kg}/\text{cm}^2$  komprimiert und dann ohne externen Druck in einer Sauerstoffatmosphäre 10 Stunden bei 1350°C gesintert. Die so erhaltene Probe wird als Probe 13 bezeichnet.

15 Die Probe 13 wurde an ihrer Oberfläche einer Röntgenbeugung unterworfen, die zeigte, dass die Probe 13 einen Orientierungsgrad von 62 % relativ zu ihrer {100}-Ebene hatte und eine Einzelphase aus  $\text{SrTiO}_3$  aufwies.

Nach dem Polieren der Oberfläche hatte die Probe 13 einen Orientierungsgrad von 51 %.

20

Diese Daten zeigen, dass mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren Keramiken mit Kristallorientierung hergestellt werden können, die vorwiegend nur aus dem Gastmaterial bestehen.

25 Die Vergleichsprobe C13 wurde wie folgt hergestellt.

Pulver aus Strontiumcarbonat und Titanoxid wurden in einem Verhältnis von Sr/Ti von 1/1 abgewogen und zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemischt. Nach dem Trocknen wurde das erhaltene Pulvergemisch 2 Stunden bei 1200°C erhitzt, um ein Pulver aus  
30 Strontiumtitanat,  $\text{SrTiO}_3$ , zu erhalten. Dieses wurde zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemahlen, die Zirkoniumoxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm enthielt.

Das Pulver aus feinen äquiaxialen Körnchen aus Strontiumtitanat,  $\text{SrTiO}_3$ , wurde bei einem uniaxialen Druck von 200 MPa und dann bei einem kaltisostatischen Druck von 3000  $\text{kg}/\text{cm}^2$   
35 komprimiert. Der so geformte Grünkörper wurde 10 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre

bei 1350°C ohne externen Druck gesintert. Auf diese Weise wurde Vergleichsbeispiel C13 erhalten.

Das Vergleichsbeispiel C13 wurde einer Röntgenbeugung unterworfen, die zeigte, dass das Vergleichsbeispiel C13 nicht orientiert war.

Aus dem Vorstehenden wird deutlich, dass lediglich durch Mischen und Formen der Ausgangsmaterialien keine Keramik mit Kristallorientierung erhalten werden konnte.

Beispiel 14:

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer erfindungsgemäßen Keramikprobe mit Kristallorientierung. Dabei werden das Wirtsmaterial und andere Materialien zusammen mit einem Additiv gemischt, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann. Es wurden die Probe 14 und die Vergleichsprobe C14 erhalten.

Pulver aus Calciumcarbonat und Titanoxid wurden mit Pulvern aus Natriumchlorid und Kaliumchlorid gemischt und anschließend bei 1400°C erhitzt, um ein Pulver aus plättchenartigen Körnchen aus schichtartigem Calciumtitanat,  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  zu erhalten.

Das Pulver aus plättchenartigen Körnchen aus schichtartigem Calciumtitanat,  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ein Pulver aus feinen Körnchen von Calciumtitanat,  $\text{CaTiO}_3$ , das gemäß einem Festphasenverfahren hergestellt worden ist, und  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Molverhältnis von  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{CaTiO}_3/\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$  von 1/6/1/2 abgewogen.

Die so abgewogenen pulverförmigen Materialien wurden zusammen mit zugesetztem Ethanol und Toluol 20 Stunden in einer Kugelmühle gemischt. Dann wurden dem Gemisch ein Polyvinylbutyral-Bindemittel und ein Dibutylphthalat-Plastifizierungsmittel zugesetzt. Nach weiterem Mischen wurde eine einheitliche Aufschlämmung erhalten. Diese Aufschlämmung wurde unter Verwendung einer Rakelvorrichtung zu einem Flächengebilde bandgeformt.

20 Streifen, die aus dem Flächengebilde ausgeschnitten worden sind, wurden bei Raumtemperatur getrocknet, wobei jeder Streifen eine Dicke von etwa 100 µm aufwies. Die Streifen wurden bei einem Druck von 100 kg/cm<sup>2</sup> bei 80°C laminiert und das erhaltene

Laminat wurde mit Doppelwalzen walzengesst, um eine Dicke von etwa 1/2 der ursprünglichen Dicke zu erhalten.

Das walzengesstete Laminat wurde dann in einer Sauerstoffatmosphäre 2 Stunden bei 600°C erhitzt und entwacht und dann weiter 10 Stunden bei 1400°C erhitzt. Die so ohne externen Druck geformte Probe wird als Probe 14 bezeichnet.

Die Oberfläche der Probe 14 wurde poliert und dann an ihrer polierten Oberfläche einer Röntgenbeugung unterworfen. In dem erhaltenen Muster war kein Peak für  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  erkennbar, sondern nur Peaks für die Einzelphase orthorhombischer Körnchen von  $\text{CaTiO}_3$ .

Auf der Basis des Röntgenbeugungsmusters von  $\text{CaTiO}_3$ -Pulver hatte die Probe 14 einen Orientierungsgrad von 50 % relativ zu ihrer {100}-Ebene entsprechend einem pseudo-kubischen System.

Diese Daten zeigen, dass mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren Keramiken mit Kristallorientierung hergestellt werden können, die vorwiegend nur aus dem Gastmaterial bestehen.

Die Vergleichsprobe C14 wurde wie folgt hergestellt.

Pulver aus Calciumcarbonat und Titanoxid wurden in einem Verhältnis von  $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$  von 1/1 abgewogen und zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemischt. Anschließend wurde das Gemisch bei 1200°C erhitzt. Das erhaltene Pulver wurde zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemahlen, die Zirkoniumoxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm enthielt.

Das so erhaltene Pulver wurde bei einem uniaxialen Druck von 200 MPa und dann bei einem kaltisostatischen Druck von 3000 kg/cm<sup>2</sup> komprimiert. Der erhaltene Grünkörper wurde 5 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bei 1400°C ohne externen Druck gesintert. Auf diese Weise wurde Vergleichsbeispiel C14 erhalten.

Die Oberfläche der Vergleichsprobe C14 wurde poliert und dann an ihrer polierten Oberfläche einer Röntgenbeugung unterworfen. Das Muster zeigte Peaks für die Einzelphase orthorhombischer  $\text{CaTiO}_3$ -Körnchen. In der Vergleichsprobe C14 trat jedoch keine Kristallorientierung auf.

Aus dem Vorstehenden wird deutlich, dass lediglich durch Mischen und Formen der Ausgangsmaterialien keine Keramik mit Kristallorientierung erhalten werden konnte.

Beispiel 15:

5

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung eines Keramiksubstrats mit Kristallorientierung aus polykristallinem  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ , das vorwiegend relativ zu dessen {100}-Ebene in Form eines pseudo-kubischen Systems orientiert ist. Der Grad der Lotgering-Orientierung des Substrats ist nicht kleiner als 20 %.

10

Dieses Beispiel zeigt ferner die Herstellung einer Vorrichtung, welche dieses Substrat umfasst, wobei eine funktionelle Dünnschicht aus  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$  auf der Oberfläche des Substrats ausgebildet wird. Die Vorrichtung ist als nicht-flüchtige Speichervorrichtung verwendbar.

15

Nachstehend wird das Verfahren zur Herstellung des Keramiksubstrats mit Kristallorientierung erläutert.

20

Ein Wirtsmaterial aus plättchenartigen Körnchen aus  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden in einem Molverhältnis von 1/3/1/9/3 abgewogen.

25

Diese wurden zusammen mit zugesetztem Ethanol und Toluol 20 Stunden in einer Kugelmühle gemischt, um eine Aufschlämmung herzustellen. Die Aufschlämmung wurde mit einem Bindemittel und einem Plastifizierungsmittel gemischt und das erhaltene Gemisch wurde eine weitere Stunde gemischt. Das erhaltene Gemisch wurde unter Verwendung einer Rakelvorrichtung zu einem Flächengebilde bandgeformt.

30

Eine Vielzahl von Streifen, die aus dem Flächengebilde ausgeschnitten worden sind, wurden unter Druck laminiert und walzengepresst, um eine Laminatplatte herzustellen.

35

Die Laminatplatte wurde bei  $700^\circ\text{C}$  erhitzt und entwachst und dann durch CIP (bei  $4000 \text{ kg/cm}^2$ ) geformt. Die erhaltene Grünplatte wurde 10 Stunden bei  $1150^\circ\text{C}$  gesintert, um eine Sinterplatte aus  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ti}$  herzustellen, die eine relative Dichte von 98 % aufwies und so orientiert war, dass sie einen Orientierungsgrad von 95 % relativ zu der {100}-Ebene in Form eines pseudo-kubischen Systems aufwies. Nach dem Polieren der Oberfläche hatte die Sinterplatte einen Orientierungsgrad von 90 % relativ zu derselben Kristallebene.

Durch das vorstehende Verfahren wurde eine Keramikplatte mit Kristallorientierung aus BNT erhalten.

5 Auf dem BNT-Substrat wurde durch Laserabtragung oder Sol-Gel-Abscheidung eine epitaxiale Dünnschicht aus  $\text{LaNiO}_3$  mit einer Dicke von 300 nm ausgebildet.

Anschließend wurde über der epitaxialen Dünnschicht durch Sol-Gel-Abscheidung eine funktionelle Dünnschicht aus  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$  ausgebildet.

10 Die funktionelle Dünnschicht hatte einen Orientierungsgrad von etwa 90 %, wobei die {100}-Ebene gemäß der Form eines pseudo-kubischen Systems zu diesem Grad orientiert war.

Die funktionelle Dünnschicht hatte einen Grad der Spontanpolarisation von  $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und die hier erzeugte Struktur war als Element in nicht-flüchtigen Speichervorrichtungen  
15 verwendbar.

Dieses Beispiel zeigt die Vorteile der vorliegenden Erfindung, die nachstehend erläutert werden.

20 Das in diesem Beispiel erzeugte Keramiksubstrat mit Kristallorientierung ist ein polykristallines Substrat, bei dem die Kristalle, welche es bilden, orientiert sind. Der Grad der Lotgering-Orientierung des Substrats ist nicht kleiner als 20 %.

25 Daher kann auf dem Keramiksubstrat mit Kristallorientierung eine funktionelle Dünnschicht ausgebildet werden, deren Kristallachse relativ zu dem Kristallgitter des Substrats orientiert ist. Insbesondere ist die auf dem Keramiksubstrat mit Kristallorientierung ausgebildete funktionelle Dünnschicht zu mindestens dem gleichen Grad orientiert als das Substrat.

30 Da darüber hinaus das hier erzeugte Keramiksubstrat mit Kristallorientierung polykristallines Substrat ist, sind die Produktionskosten für dessen Herstellung geringer als diejenigen für die Herstellung von einkristallinen Substraten. Darüber hinaus kann die Oberfläche des erfindungsgemäßen Keramiksubstrats mit Kristallorientierung leicht vergrößert werden. Daher ist es auch einfach, unter Verwendung des erfindungsgemäßen Substrats große Vorrichtungen herzustellen.

Ferner kann die Kristallisationstemperatur, bei der die funktionelle Dünnschicht auf dem erfindungsgemäßen Keramiksubstrat mit Kristallorientierung gebildet wird, geringer sein als diejenige Temperatur, bei welcher die gleiche Schicht auf einkristallinen Substraten ausgebildet wird. Daher kann der Orientierungsgrad der auf dem erfindungsgemäßen Substrat ausgebildeten funktionellen Dünnschicht erhöht werden, wodurch eine hervorragende Vorrichtung erhalten wird.

Das in diesem Beispiel verwendete Keramiksubstrat mit Kristallorientierung ist ein polykristallines BNT-Substrat, dessen mechanische Festigkeit höher ist als diejenige eines einkristallinen Oxidsubstrats, und dessen Wärmebeständigkeit höher ist als diejenige eines Halbleitersubstrats, wie z.B. eines Si-Substrats.

Wie es in diesem Beispiel gezeigt wurde, ist es einfach, erfindungsgemäß ein kostengünstiges und großes Keramiksubstrat mit Kristallorientierung bereitzustellen, auf dem eine funktionelle Dünnschicht mit hohem Orientierungsgrad ausgebildet werden kann, um eine hervorragende Vorrichtung zu erzeugen.

Beispiel 16:

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer Vorrichtung, die als supraleitende elektronische Vorrichtung verwendet werden kann.

Die Vorrichtung dieses Beispiels umfasst eine funktionelle Dünnschicht aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-a}$ , die auf einem Keramiksubstrat mit Kristallorientierung aus  $\text{SrTiO}_3$  ausgebildet ist.

Nachstehend wird das Verfahren zur Herstellung des Keramiksubstrats mit Kristallorientierung erläutert.

Plättchenartige Körnchen aus  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Molverhältnis von 1/1 abgewogen.

Diese wurden zusammen mit zugesetztem Ethanol und Toluol 20 Stunden in einer Kugelmühle gemischt, um eine Aufschlämmung herzustellen.

Diese Aufschlämmung wurde wie in Beispiel 15 bandgeformt, walzengepresst, entwacht und einer CIP-Behandlung unterworfen, um eine Probenplatte herzustellen.



Diese Probenplatte wurde 10 Stunden bei 1400°C gesintert, um einen Sinterkörper aus  $\text{SrTiO}_3$  herzustellen, der eine relative Dichte von 98 % und einen Orientierungsgrad von 85 % relativ zu der pseudo-kubischen {100}-Ebene hatte. Nach dem Polieren der Oberfläche hatte der Sinterkörper einen Orientierungsgrad von 80 % relativ zu derselben Ebene. Durch  
5 das vorstehende Verfahren wurde ein Keramiksubstrat mit Kristallorientierung aus ST erhalten.

Auf dem ST-Substrat wurde durch Laserabtragung eine funktionelle Dünnschicht aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  unter Bildung einer Vorrichtung ausgebildet.

10

Diese Vorrichtung wurde einer Röntgenbeugung unterworfen, welche die starke C-Achsenorientierung der Vorrichtung zeigte.

Diese Vorrichtung ist als supraleitende elektronische Vorrichtung verwendbar.

15

Verschiedene Variationen des vorstehend erläuterten orientierten Keramiksubstrats aus  $\text{SrTiO}_3$  werden nachstehend angegeben, wobei die einzusetzenden Ausgangsmaterialien variiert werden.

20 Plättchenartige Körnchen aus  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Molverhältnis von 3/11/3 gemischt. Das erhaltene Gemisch wurde wie vorstehend angegeben verarbeitet, um ein orientiertes Keramiksubstrat herzustellen.

25 Plättchenartige Körnchen aus  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Molverhältnis von 1/3/4/5 gemischt. Das erhaltene Gemisch wurde wie vorstehend angegeben verarbeitet, um ein orientiertes Keramiksubstrat herzustellen.

Der Orientierungsgrad dieser orientierten Keramiksubstrate betrug 62 % bzw. 53 % relativ zu der pseudo-kubischen {100}-Ebene.

30

Ansonsten wurde wie in Beispiel 15 vorgegangen.

Da sie orientiert sind, zeigen die in diesem Beispiel hergestellten Vorrichtungen in Richtung parallel zu der orientierten Kristallebene des Substrats einen supraleitenden Effekt. Die  
35 anderen Vorteile der hier hergestellten Vorrichtungen entsprechen denjenigen des Beispiels 15.

### Beispiel 17:

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer Vorrichtung, die eine dünne funktionell pyroelektrische Schicht aufweist, die auf dem in Beispiel 16 hergestellten ST-Substrat ausgebildet ist.

Insbesondere wurde eine Dünnschicht aus  $\text{LaNiO}_3$  mit einer Dicke von 200 nm durch Sol-Gel-Abscheidung auf dem ST-Substrat ausgebildet. Darüber hinaus wurde über der  $\text{LaNiO}_3$ -Schicht eine dünne funktionelle pyroelektrische Schicht aus  $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$  ausgebildet.

10

Die funktionelle Dünnschicht war stark relativ zur C-Achse orientiert und die hier erzeugte Vorrichtung ist als pyroelektrische Sensorvorrichtung verwendbar.

Ansonsten wurde wie in Beispiel 16 vorgegangen.

15

Da die hier hergestellte Vorrichtung die orientierte funktionelle Dünnschicht aufweist, hat sie einen höheren pyroelektrischen Faktor als eine Vorrichtung mit einer nicht orientierten Dünnschicht und weist deshalb einen höheren Qualitätsfaktor auf als die letztgenannte Vorrichtung. Die anderen Vorteile der hier hergestellten Vorrichtung entsprechen denjenigen von Beispiel 16.

20

### Beispiel 18:

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung von Keramikproben mit Kristallorientierung mit einer Einzelphase aus lediglich einem Gastmaterial, wobei ein Wirtsmaterial, ein Gastmaterial und ein Additiv verwendet werden.

25

Ein Gemisch aus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , die in einem Verhältnis von Bi/Na/K/Ti von 1/0,85/0,15/2 abgewogen worden sind, wurde 2 Stunden bei  $850^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei ein Pulver aus Bismuthkaliumnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$  erhalten wurde.

30

Das Verbundpulver wurde zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle mit Zirkoniumoxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm gemischt, wobei ein Pulver aus äquialen Körnchen von Bismuthkaliumnatriumtitanat  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$  erhalten wurde.

35

Das Pulver aus plättchenartigen Bismuth titanatkörnchen,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , das in Beispiel 1 hergestellt wurde, das vorstehend hergestellte Pulver aus feinen äquiauxialen Körnchen aus Bismuthkaliumnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Molverhältnis von  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$  von 1/7/1,7/0,3/5 abgewogen.

Das Molverhältnis der Verbindungen entspricht einem Atomverhältnis von Bi/Na/K/Ti von 1/0,85/0,15/2. Die Umsetzung aller dieser Verbindungen in diesem Verhältnis ergibt die Perowskitverbindung  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ .

10

Insbesondere ist das Pulver aus feinen äquiauxialen Körnchen aus Bismuthkaliumnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , das Gastmaterial, das Pulver aus plättchenartigen Bismuth titanatkörnchen,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ist das Wirtsmaterial, und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bilden das Additiv, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann.

15

Zusätzlich zu dem vorstehend genannten Wirtsmaterial, dem Gastmaterial und dem Additiv wurde dem System Mangancarbonat als dielektrischer Durchschlagshemmstoff in einer Menge von 0,0005 mol pro Mol der gewünschten Perowskit-Endproduktverbindung (Keramik mit Kristallorientierung) zugesetzt.

20

Die Pulver dieser Materialien wurden zusammen mit zugesetztem Ethanol und Toluol in einer Kugelmühle gemischt. Dann wurden dem Gemisch ein Polyvinylbutyral-Bindemittel und ein Dibutylphthalat-Plastifizierungsmittel zugesetzt. Nach weiterem Mischen wurde eine einheitliche Aufschlämmung erhalten. Diese Aufschlämmung wurde unter Verwendung einer Rakelvorrichtung zu einem Flächengebilde bandgeformt.

25

Aus dem Flächengebilde wurden 22 Streifen ausgeschnitten und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Streifen hatten eine Dicke von etwa 100  $\mu\text{m}$ .

30

Diese 22 Streifen wurden bei einem Druck von 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  bei 80°C laminiert und das erhaltene Laminat wurde mit Doppelwalzen walzengepresst, um eine Dicke von etwa 1/2 der ursprünglichen Dicke zu erhalten. Das walzengepresste Laminat wurde dann in einer Sauerstoffatmosphäre 2 Stunden bei 600 oder 700°C erhitzt und entwacht. Dann wurde das Laminat ohne externen Druck in einer Sauerstoffatmosphäre 5 Stunden bei 1200°C erhitzt.

35

Auf diese Weise wurden Keramikproben mit Kristallorientierung erhalten.

Andererseits wurde das gleiche entwachste Laminat bei einem kaltisostatischen Druck von 4000 kg/cm<sup>2</sup> komprimiert und anschließend ohne externen Druck in einer Sauerstoffatmosphäre 5 Stunden bei 1200°C gesintert.

Auf diese Weise wurden weitere Keramikproben mit Kristallorientierung erhalten.

Diese Proben wurden an ihren Oberflächen einer Röntgenbeugung unterworfen, wobei die die in Fig. 13 gezeigten Muster erhalten wurden. In diesem Muster sind Peaks der Einzelphase mit Perowskitstruktur sichtbar.

Das Verhältnis des Beugungspeaks  $\alpha$  an der {100}-Ebene und an der {200}-Ebene des Bismuthkaliumnatriumtitanats,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , mit Perowskitstruktur zu dem Beugungspeak  $\beta$  an der {110}-Ebene davon, d.h., das Verhältnis  $\alpha/\beta$ , ist sehr viel größer als das Verhältnis  $\alpha/\beta$  in dem Muster, das von einem Pulver aus nicht-orientiertem Bismuthkaliumnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , erhalten wird (vgl. Fig. 14, die nachstehend erläutert wird). Die hier erwähnten Kristallebenen werden für den Bismuthkaliumnatriumtitanat-Kristall als pseudo-kubisches System ausgedrückt.

Der Grad der Kristallorientierung dieser Proben relativ zu ihrer {100}-Ebene war nicht kleiner als 95 %, und zwar gemessen gemäß dem Lotgering-Verfahren.

Als nächstes wurden die Proben poliert, um ihre Oberfläche abzutragen, und anschließend einer Röntgenbeugung unterworfen. Wie es in Fig. 15 gezeigt ist, war der Grad der Lotgering-Orientierung dieser polierten Proben relativ zu ihrer {100}-Ebene nicht kleiner als 85 %.

Von diesen Proben hatte eine Probe einen Grad der Oberflächenkristallorientierung von 98 % und eine relative Dichte von 98,1 %. Diese Probe wurde zu einem Pellet mit einer Dicke von 0,5 mm und einem Durchmesser von 11 mm pelletiert und dieses wurde einem Resonanz-Antiresonanztest unterworfen, um dessen piezoelektrische Eigenschaften zu bestimmen. In diesem Test wurden die folgenden Daten erhalten:  $K_p$  (planar wirksamer elektromechanischer Kopplungskoeffizient) = 0,403,  $K_t$  (dickenwirksamer elektromechanischer Kopplungskoeffizient) = 0,444,  $d_{31}$  (transversal wirksamer piezoelektrischer d-Koeffizient) = 59,1 pC/N.

Die Daten dieser Keramikpelletprobe mit Kristallorientierung wurden mit den Daten einer nicht-orientierten Vergleichsprobe verglichen (diese hatte nahezu die gleiche Zusammensetzung wie die orientierte Probe und wurde unter den vorstehenden Bedingungen gesintert, wobei deren Daten nachstehend erläutert werden). Dabei wurde  
5 gefunden, dass der  $K_p$ -Wert der orientierten Probe um etwa 40 % höher war als der der nicht orientierten Vergleichsprobe und dass der  $d_{31}$ -Wert der orientierten Probe um etwa 60 % höher war als der  $d_{31}$ -Wert der nicht orientierten Vergleichsprobe.

Dieses Beispiel verdeutlicht somit, dass mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren  
10 Keramiken mit Kristallorientierung mit einem hohen Kristallorientierungsgrad hergestellt werden können, die vorwiegend nur aus dem Gastmaterial bestehen, und dass die mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erzeugten Keramiken mit Kristallorientierung hervorragende piezoelektrische und dielektrische Eigenschaften aufweisen.

15 Die nicht orientierte Vergleichsprobe wurde wie folgt hergestellt.

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Atomverhältnis von Bi/Na/K/Ti von 1/0,85/0,15/2 abgewogen, wobei dem Gemisch Mangancarbonat als dielektrischer Durchschlagshemmstoff in einer Menge von 0,0005 mol pro Mol der gewünschten  
20 Perowskit-Endproduktverbindung zugesetzt wurden.

Diese Bestandteile wurden zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemischt.

Das erhaltene Gemisch wurde getrocknet und dann 2 Stunden bei 850°C erhitzt, um ein  
25 Pulver aus Bismuthkaliumnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$ , zu erhalten. Dieses wurde zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemahlen, die Zirkoniumoxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm enthielt.

Auf diese Weise wurde ein Pulver aus feinen äquiaxialen Körnchen von  
30 Bismuthkaliumnatriumtitanat,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$  erhalten.

Dieses Pulver wurde bei einem uniaxialen Druck von 200 MPa und dann bei einem kaltisostatischen Druck von 4000 kg/cm<sup>2</sup> komprimiert.

35 Dann wurde der so geformte Grünkörper in einer Sauerstoffatmosphäre 5 Stunden bei 1200°C ohne externen Druck gesintert.

Die Oberfläche der so erhaltenen Vergleichsprobe wurde poliert und einer Röntgenbeugung unterworfen, wobei das in Fig. 14 gezeigte Muster erhalten wurde. Dieses Muster zeigt, dass diese Vergleichsprobe eine nicht orientierte Keramik ist. Diese Vergleichsprobe hatte eine relative Dichte von 99,0 %.

5

Diese nicht orientierte Vergleichsprobe wurde pelletiert, um ein Pellet mit einer Dicke von 0,5 mm und einem Durchmesser von 11 mm herzustellen und dieses wurde einem Resonanz-Antiresonanztest unterworfen, um dessen piezoelektrische Eigenschaften zu bestimmen. Es wurden die folgenden Daten erhalten:  $K_p = 0,289$ ,  $K_t = 0,398$ ,  $d_{31} = 37,1$  pC/N.

10

Aus dem Vorstehenden wird deutlich, dass lediglich das Mischen und Formen der Ausgangsmaterialien nicht zu einer Keramik mit Kristallorientierung führen. Darüber hinaus ist auch verdeutlicht worden, dass die piezoelektrischen Eigenschaften der nicht orientierten Keramikprobe schlechter waren als diejenigen der erfindungsgemäßen Keramikproben mit Kristallorientierung.

15

Beispiel 19:

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer erfindungsgemäßen Sr-enthaltenden Keramikprobe mit Kristallorientierung.

20

Pulver aus Strontiumcarbonat und Titanoxid wurden in einem Verhältnis von Sr/Ti von 1/1 abgewogen, zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemahlen und getrocknet.

25

Das erhaltene Pulvergemisch wurde 2 Stunden bei 1300°C erhitzt, um ein Pulver aus Strontiumtitanat,  $\text{SrTiO}_3$  zu erhalten. Die erhaltene Pulververbindung wurde zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle gemahlen, die Zirkoniumoxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm enthielt.

30

Dann wurden das in Beispiel 3 hergestellte Pulver aus plättchenartigen Körnchen aus schichtartigem Strontiumtitanat,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , das vorstehend hergestellte Pulver aus feinen Körnchen von Strontiumtitanat,  $\text{SrTiO}_3$ , und  $\text{TiO}_2$  in einem Molverhältnis von  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  von 3/11/3 abgewogen.

35

Dabei ist das schichtartige Strontiumtitanat  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  das Wirtsmaterial und Strontiumtitanat  $\text{SrTiO}_3$  ist ein Additiv.

Diese Materialien wurden wie in Beispiel 13 gemischt, bandgeformt, unter Druck laminiert und walzengepresst, um einen geformten Grünkörper zu erhalten.

Der erhaltene Grünkörper wurde in einer Sauerstoffatmosphäre 2 Stunden bei 600°C erhitzt und entwacht und danach ohne externen Druck in einer Sauerstoffatmosphäre 10 Stunden bei 1350°C gesintert. Auf diese Weise wurde eine Keramikprobe mit Kristallorientierung erhalten.

Die so erhaltene Probe wurde auf ihrer Oberfläche einer Röntgenbeugung unterworfen, die zeigte, dass die Probe eine  $\text{SrTiO}_3$ -Einzelphase mit einem Kristallorientierungsgrad von 62 % relativ zu ihrer {100}-Ebene aufwies.

Dieses Beispiel zeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren Keramiken mit Kristallorientierung hergestellt werden können, die einen hohen Kristallorientierungsgrad aufweisen. Dabei wurde das Wirtsmaterial, nachdem es mit dem Additiv umgesetzt worden ist, in das Gastmaterial umgewandelt und verblieb nur zu einem geringen Teil in der erhaltenen Keramikprobe mit Kristallorientierung.

Beispiel 20:

Dieses Beispiel dient zur Erläuterung der Herstellung einer erfindungsgemäßen Ca-enthaltenden Keramikprobe mit Kristallorientierung.

Pulver aus Calciumcarbonat und Titanoxid wurden mit Pulvern aus Natriumchlorid und Kaliumchlorid gemischt und anschließend bei 1400°C erhitzt, wobei ein Pulver aus plättchenartigen Körnchen aus schichtartigem Calciumtitanat  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  erhalten wurde.

Das vorstehend hergestellte Pulver aus plättchenartigen Körnchen aus schichtartigem Calciumtitanat  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ein feines Pulver aus Calciumtitanat  $\text{CaTiO}_3$ , das in einer festen Phase hergestellt worden ist, und  $\text{TiO}_2$  wurden in einem Molverhältnis von  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$  von 1/7/1 abgewogen.

Dabei ist das schichtartige Calciumtitanat  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  das Wirtsmaterial, Calciumtitanat  $\text{CaTiO}_3$  ist das Gastmaterial und  $\text{TiO}_2$  ist das Additiv.

Diese drei Materialien wurden zusammen mit einem gemischten Lösungsmittel aus Ethanol und Toluol in einer Kugelmühle gemischt, wobei dem Gemisch ein Bindemittel und ein Plastifizierungsmittel zugesetzt wurde. Das erhaltene Gemisch wurde weiter in einer Kugelmühle gemahlen und anschließend unter Verwendung einer Rakelvorrichtung zu einem Flächengebilde mit einer Dicke von etwa 100 µm bandgeformt.

20 Streifen, die aus dem Flächengebilde ausgeschnitten worden sind, wurden unter Druck laminiert und mit Doppelwalzen zu einem Laminatstreifen mit einer Dicke von etwa 1 mm walzengepresst.

Anschließend wurde der Laminatstreifen in einer Sauerstoffatmosphäre 1 Stunde bei 600°C entwachst und dann weiter 10 Stunden bei 1400°C erhitzt. Auf diese Weise wurde eine Keramikprobe mit Kristallorientierung erhalten.

Nachdem die Oberfläche der Probe poliert worden ist, wurde sie einer Röntgenbeugung unterworfen. In dem erhaltenen Muster war kein Peak für  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  erkennbar, sondern nur Peaks für die Einzelphase orthorhombischer Kristalle von  $\text{CaTiO}_3$ .

Auf der Basis des Röntgenbeugungsmusters von  $\text{CaTiO}_3$ -Pulver, das nachstehend erläutert wird, hatte die hier hergestellte Probe einen Orientierungsgrad von 60 % relativ zu ihrer {100}-Ebene entsprechend einem pseudo-kubischen System.

Dieses Beispiel zeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren Keramiken mit Kristallorientierung hergestellt werden können, die einen hohen Kristallorientierungsgrad aufweisen. Dabei wurde das Wirtsmaterial, nachdem es mit dem Additiv umgesetzt worden ist, in das Gastmaterial umgewandelt und verblieb nur zu einem geringen Teil in der erhaltenen Keramikprobe mit Kristallorientierung.



5

**PATENTANSPRÜCHE**

1. Keramik mit Kristallorientierung, die ein morphologisch isotropes Oxid mit  
10 Perowskitstruktur umfasst und einen Grad der Kristallorientierung von nicht weniger als  
10 % aufweist, die gemäß dem Lotgering-Verfahren gemessen worden ist.
2. Keramik mit Kristallorientierung nach Anspruch 1, bei der mindestens ein Teil des  
15 Oxids relativ zu der {100}-Ebene der Perowskitstruktur in Form eines pseudo-kubischen  
Systems orientiert ist.
3. Keramik mit Kristallorientierung nach Anspruch 2, bei der das Oxid ferner mindestens  
eines der Elemente Bi, Sr und Ca enthält.
- 20 4. Keramik mit Kristallorientierung nach Anspruch 1, bei der mindestens ein Teil des  
Oxids relativ zu der {110}-Ebene der Perowskitstruktur in Form eines pseudo-kubischen  
Systems orientiert ist.
- 25 5. Keramik mit Kristallorientierung nach Anspruch 1, bei der mindestens ein Teil des  
Oxids relativ zu der {111}-Ebene der Perowskitstruktur in Form eines pseudo-kubischen  
Systems orientiert ist.
6. Ein Verfahren zur Herstellung einer Keramik mit Kristallorientierung nach einem der  
Ansprüche 1 bis 5, wobei das Verfahren den Schritt umfasst:  
30 - Orientieren mindestens eines Teils der Kristallebene oder -achse eines  
Gastmaterials, das eine isotrope Perowskitstruktur aufweist, entsprechend der  
Orientierung der Kristallebene oder -achse von Impfkristallen eines Wirtsmaterials mit  
morphologischer Anisotropie.  
35
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem mindestens ein Teil des isotropen  
Gastmaterials mit Perowskitstruktur auf der Oberfläche und/oder in der Oberfläche der

Impfkristalle des Wirtsmaterials mit morphologischer Anisotropie aus einem Rohmaterial ausgebildet wird, das ein Gastmaterial mit isotroper Perowskitstruktur ausbilden kann.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, das ferner die Schritte umfasst:

5

- Mischen des Wirtsmaterials mit dem Rohmaterial, welches ein Gastmaterial mit einer isotropen Perowskitstruktur ausbilden kann, oder mit dem isotropen Gastmaterial mit Perowskitstruktur unter Bildung eines Gemisches (Mischschritt);
- Orientieren der Kristallebene oder -achse des Wirtsmaterials in dem Gemisch (Orientierungsschritt); und
- Ausbilden und Orientieren des Gastmaterials entsprechend der Kristallebene oder -achse des Wirtsmaterials bei einer erhöhten Temperatur (Schritt des Erhitzens).

10

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, das ferner den Schritt des Umwandelns des Wirtsmaterials in das Gastmaterial in Gegenwart eines Additivs umfasst, welches das Wirtsmaterial in das Gastmaterial umwandeln kann (Umwandlungsschritt).

15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, das ferner die Schritte umfasst:

20

- Herstellen eines Wirtsmaterials mit morphologischer Anisotropie und eines Additivs, welches das Wirtsmaterial in ein Material mit einer isotropen Perowskitstruktur umwandeln kann (Herstellungsschritt);
- Mischen des in dem Herstellungsschritt hergestellten Wirtsmaterials und Additivs (Mischschritt);
- Orientieren der Kristallebene oder -achse des Wirtsmaterials, um einen orientierten Primärkörper zu erhalten (Orientierungsschritt); und
- Erhitzen und Sintern des orientierten Primärkörpers, um ein Oxid mit einer isotropen Perowskitstruktur zu erhalten (Sinterschritt).

25

30 11. Verfahren nach Anspruch 10, das ferner die Schritte umfasst:

- Herstellen eines Rohmaterials, das ein Gastmaterial mit einer isotropen Perowskitstruktur erzeugen kann, und/oder eines isotropen Gastmaterials mit Perowskitstruktur in dem Herstellungsschritt;
- Mischen des Rohmaterials und/oder des Gastmaterials mit dem Wirtsmaterial und dem Additiv in dem Mischschritt;

35

- wobei das Additiv das Wirtsmaterial in das Gastmaterial oder in mindestens ein anderes Gastmaterial mit einer isotropen Perowskitstruktur umwandeln kann.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, bei dem das Wirtsmaterial eine partikuläre Verbundkeramik ist, bei der auf mindestens einem Teil ihrer Oberfläche im Vorhinein das isotrope Gastmaterial mit Perowskitstruktur epitaxial ausgebildet worden ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, bei dem das Wirtsmaterial eine Perowskit-Schichtstruktur aufweist.

14. Verfahren zur Herstellung einer Keramik mit Kristallorientierung, bei der mindestens ein Teil relativ zu der {110}-Ebene der Perowskitstruktur orientiert ist, nach einem der Ansprüche 6 bis 13, bei dem das Wirtsmaterial eine  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur hat.

15. Verfahren zur Herstellung einer Keramik mit Kristallorientierung, bei der mindestens ein Teil relativ zu der {111}-Ebene der Perowskitstruktur orientiert ist, nach einem der Ansprüche 6 bis 13, bei dem das Wirtsmaterial eine Kristallstruktur hat, die einer Magnetoplumbitstruktur entspricht.

16. Eine Vorrichtung, umfassend

- ein Substrat aus einer Keramik mit Kristallorientierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und
- eine funktionelle Dünnschicht aus einer polykristallinen Verbindung mit isotroper Perowskitstruktur, die auf dem Substrat abgelagert ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, bei der das aus Polykristallen hergestellte Substrat mindestens eine Kristallebene aufweist, die vorwiegend und mit einem Kristallorientierungsgrad von nicht weniger als 20 % in dem Lotgering-Verfahren orientiert ist.

Fig. 1

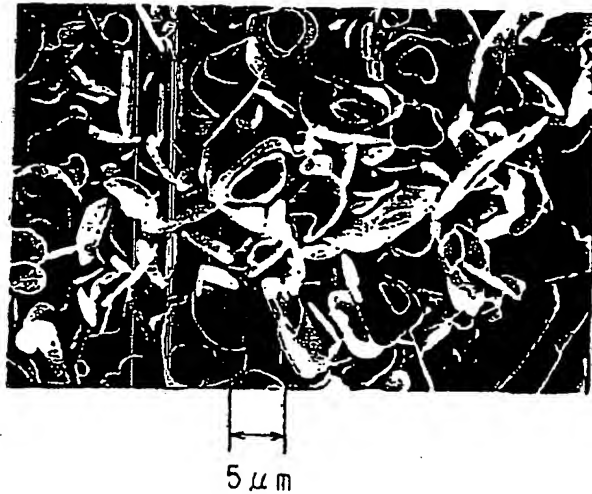


Fig. 2

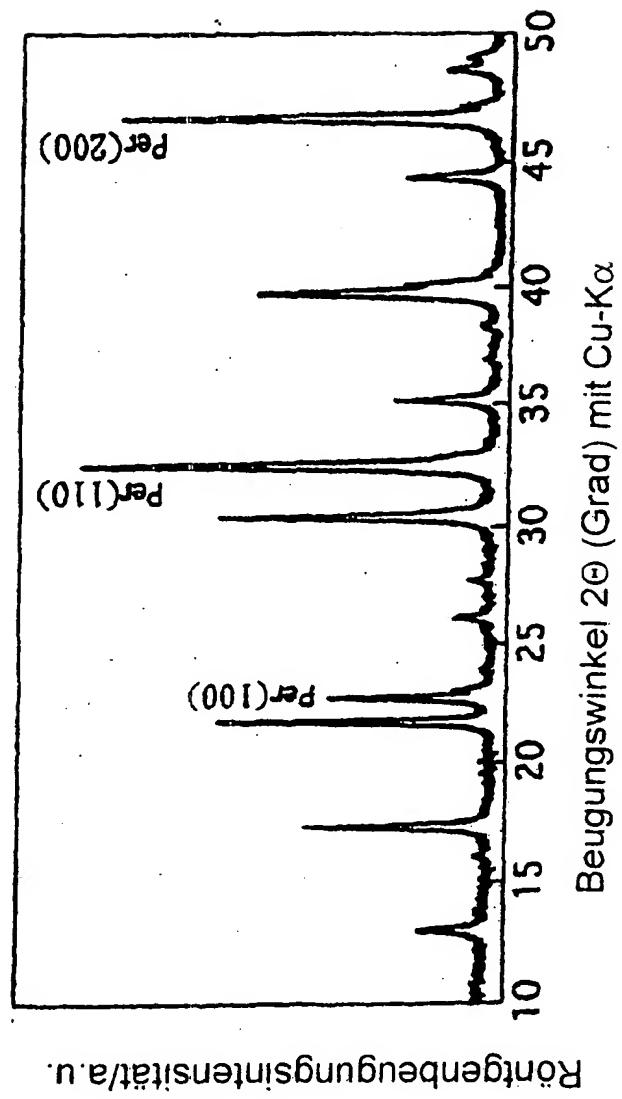


Fig. 3

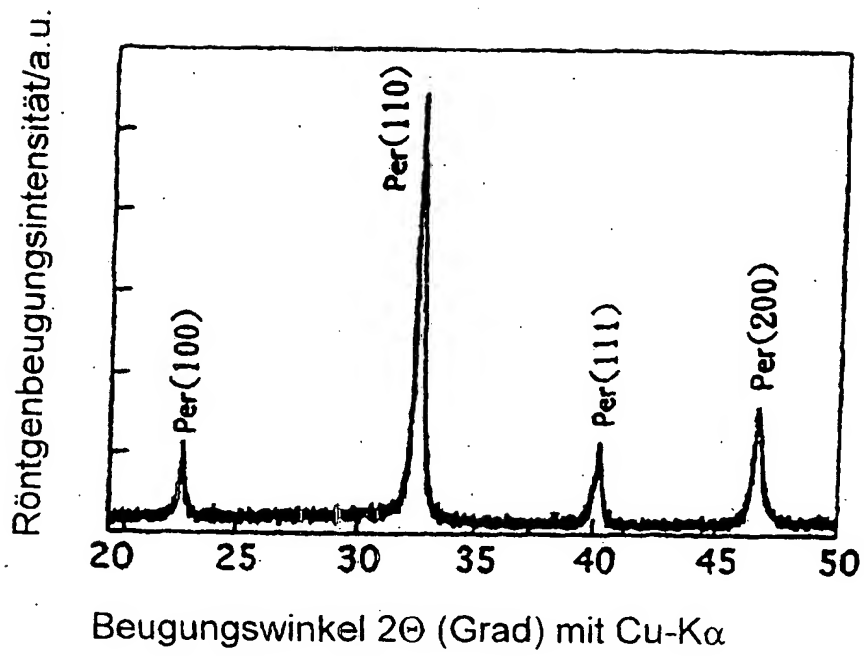


Fig. 4

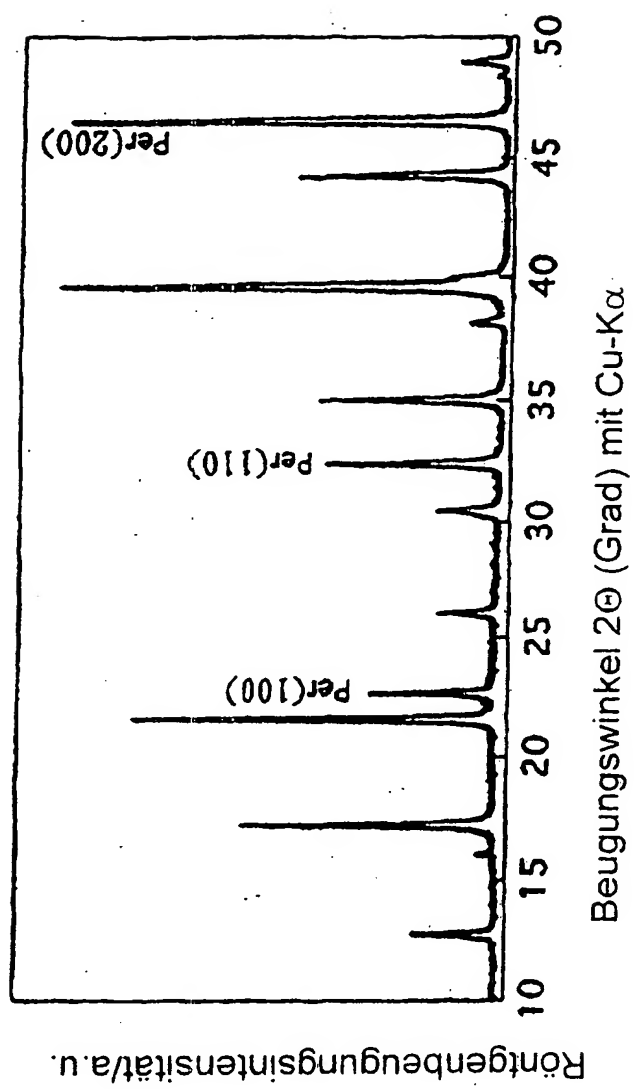


Fig. 5

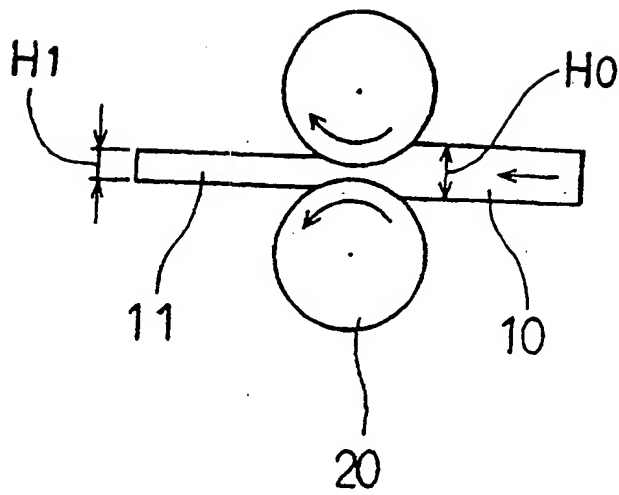
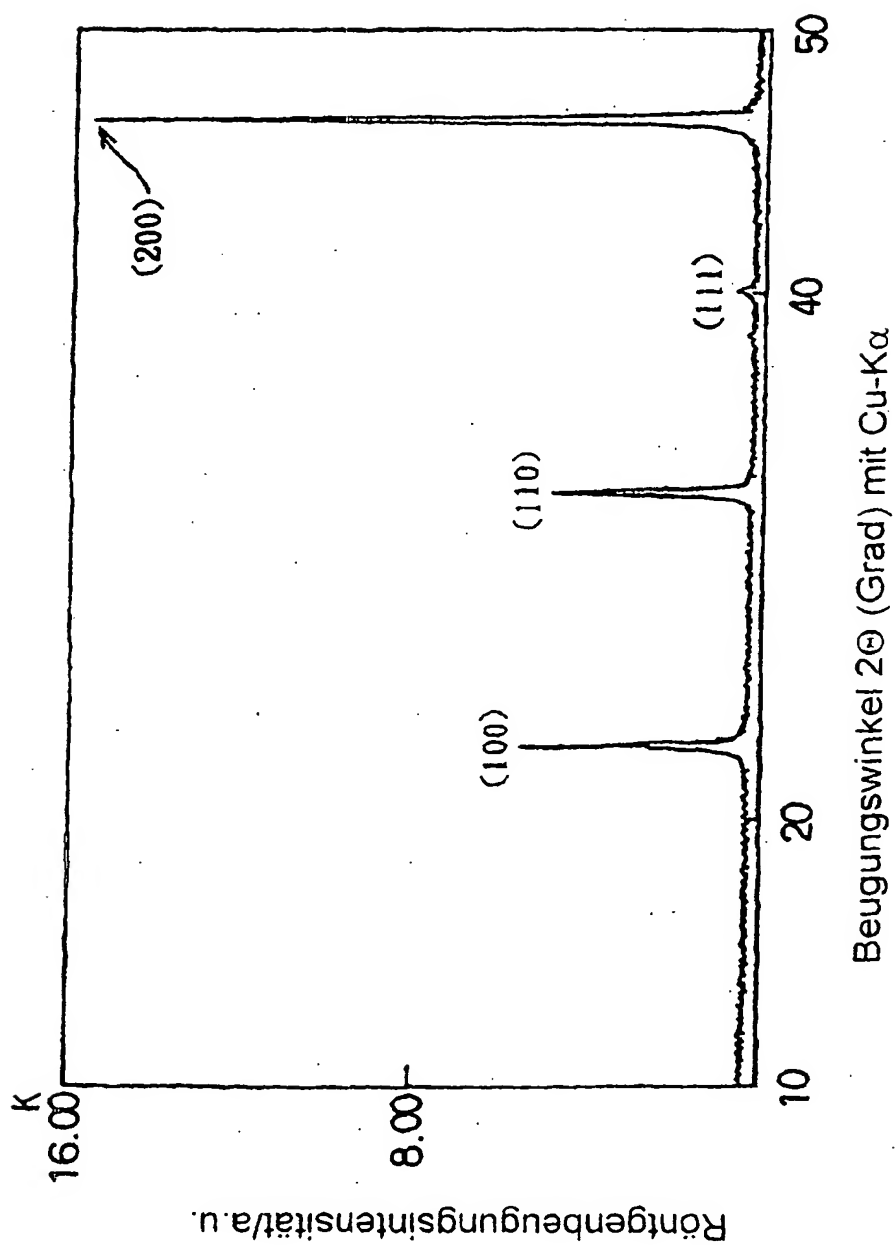




Fig. 6



22.03.02

7/15

Fig. 7

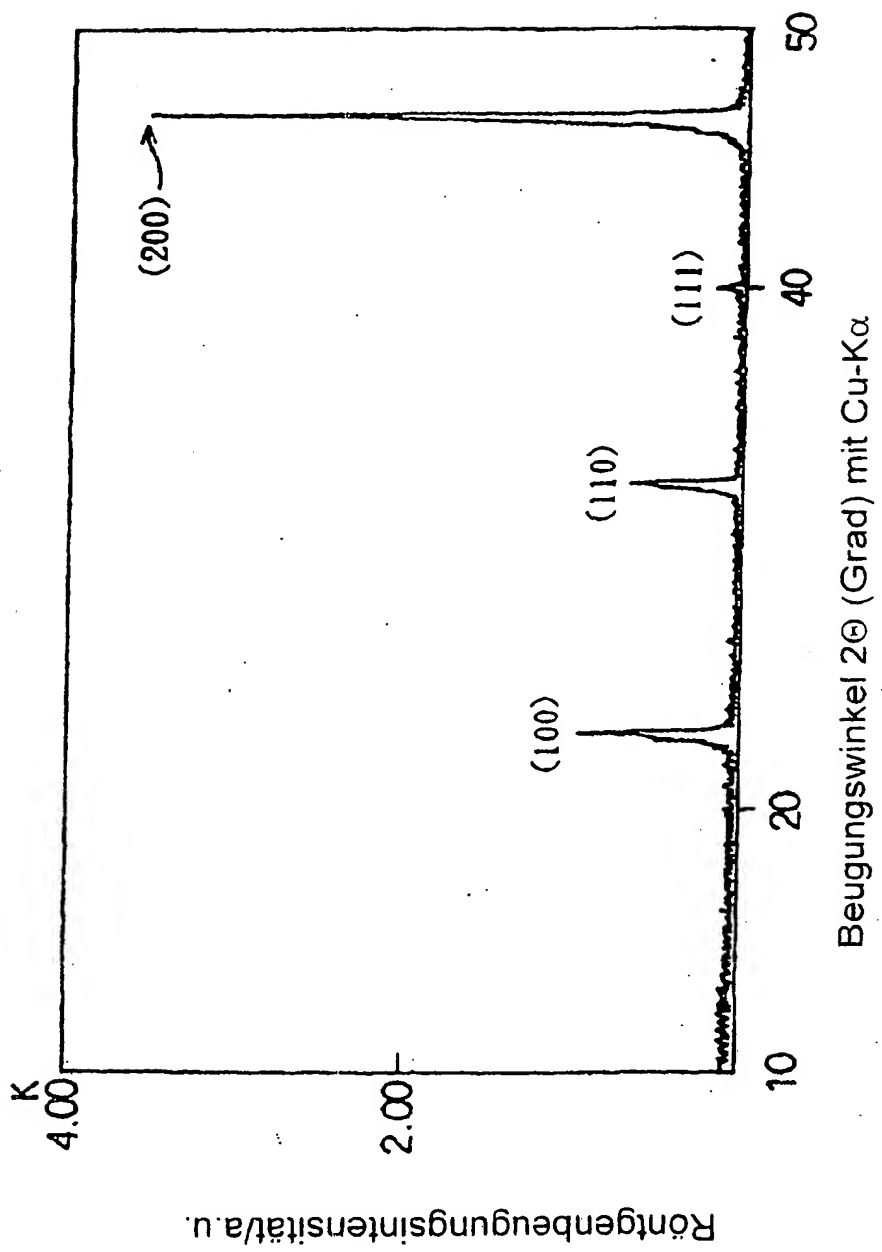


Fig. 8A

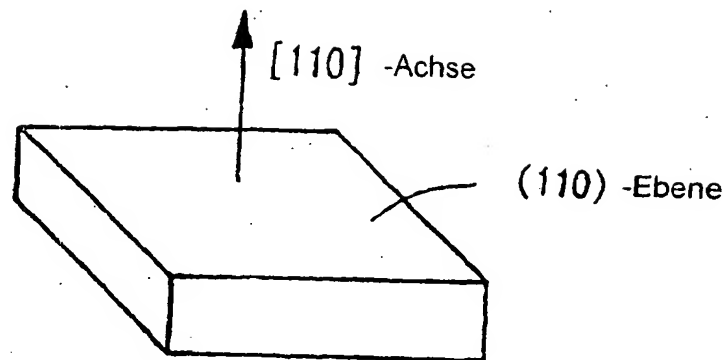
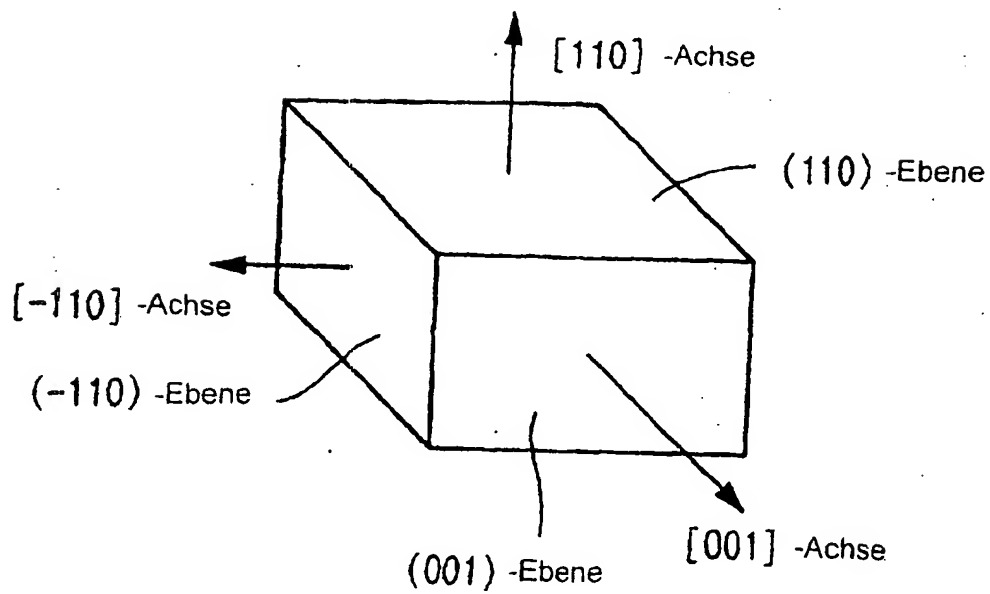


Fig. 8B



9/15

Fig. 9A

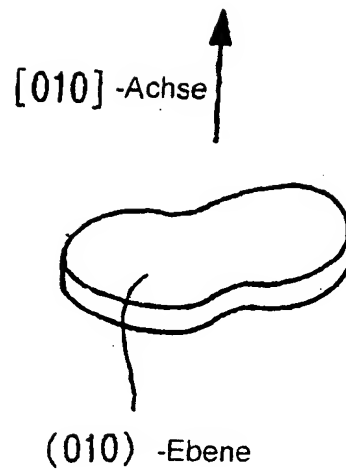
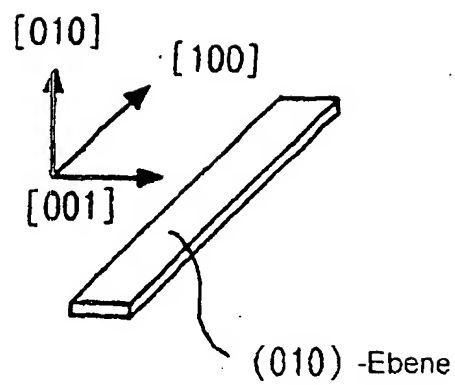
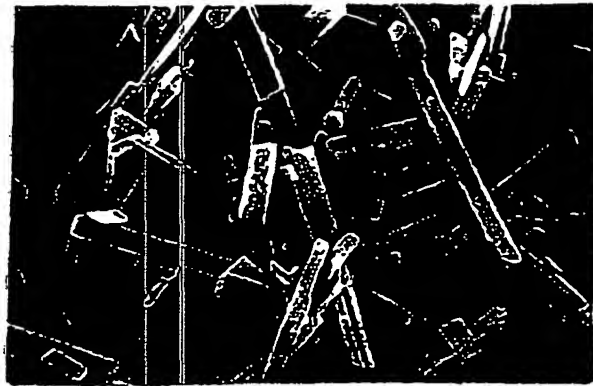


Fig. 9B



10/15

Fig. 10



1.00  $\mu\text{m}$

Fig. 11

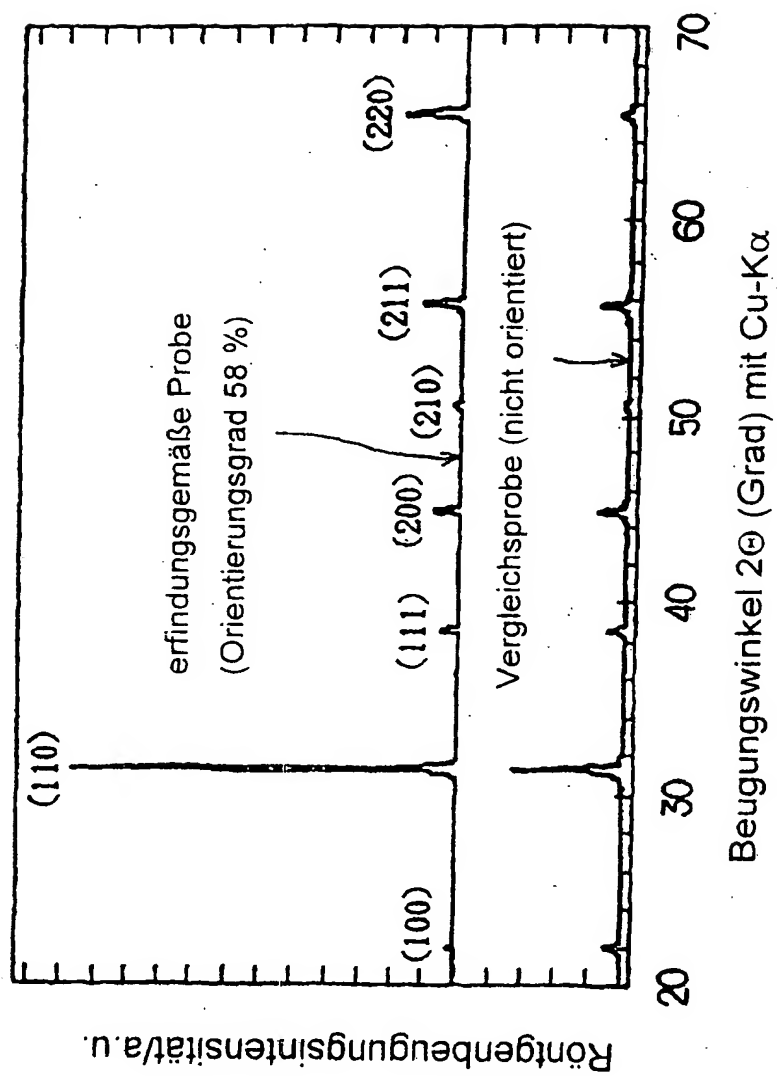
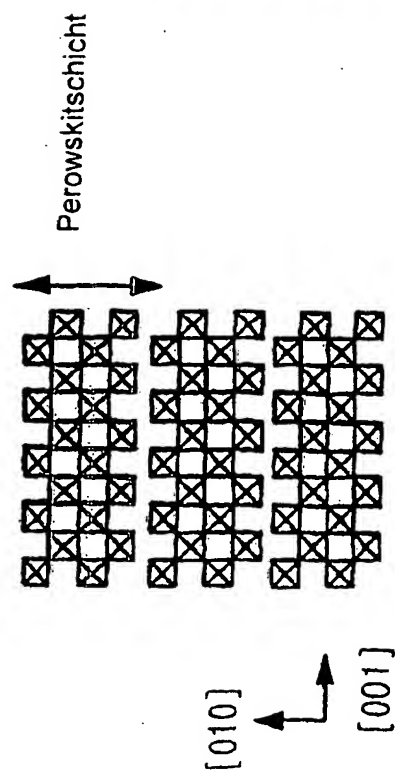


Fig. 12A

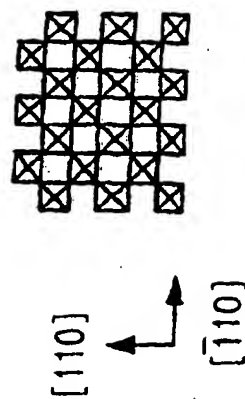
Fig. 12B

Fig. 12C



$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur

eine gebräuchliche Ansicht der  
(110)-Ebene einer Perowskitstruktur  
und der (010)-Ebene einer  
 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Struktur



Perowskitstruktur



oktaedrischer Sauerstoffblock

Fig. 13

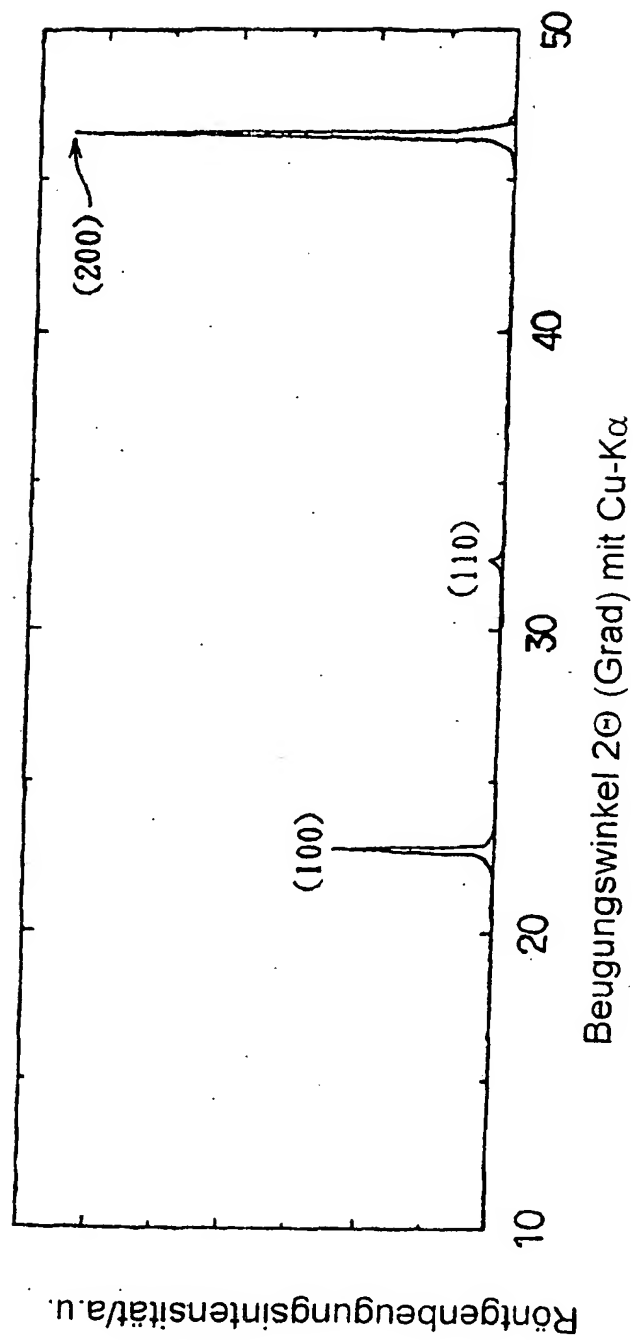




Fig. 14

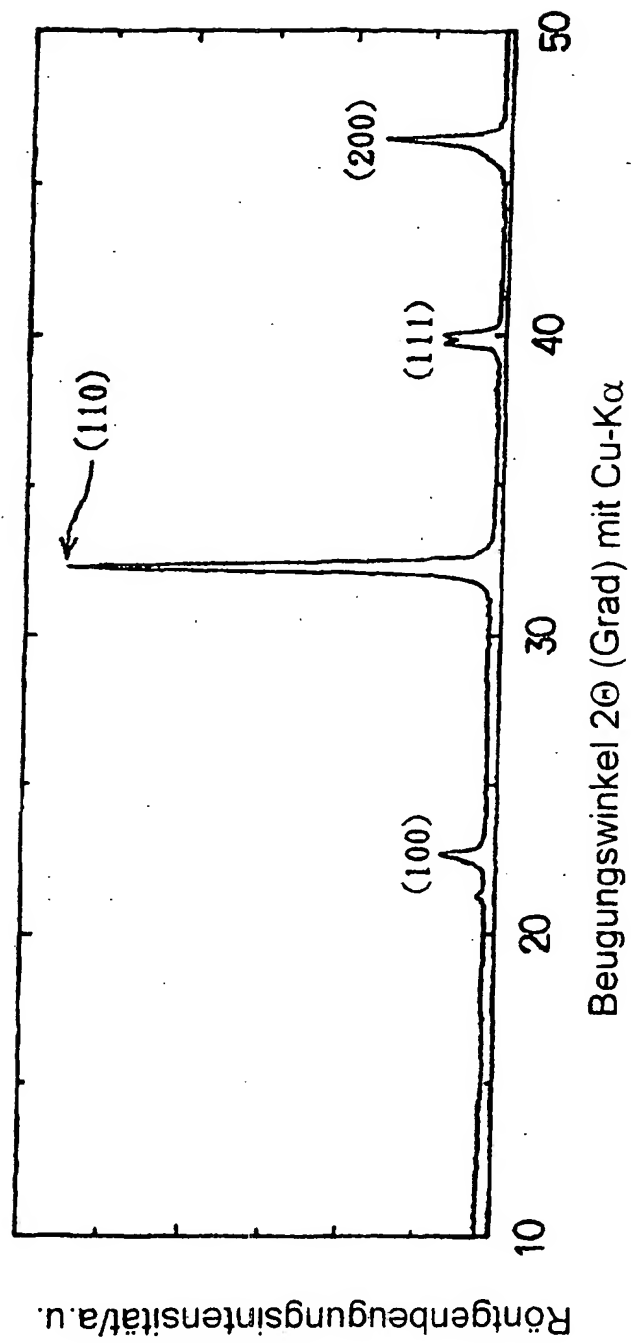


Fig. 15

